Ausführliches Handbuch

der

PHOTOGRAPHIE

von

Dr. Josef Maria Eder,

k. k. Professer und Leiter der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien, Docent an der k. k. technischen Hochschule in Wien, Ehrenmitglied der Association Belge de Photographie, des Vereins zur Förderung der Photographie in Berlin, des Photographischen Vereines in Berlin, in Wien, in Frankfurt a. M., der Photographic Society of Great Britain, des Photographic Club in London, der London and Provinzial Photographic Association, der deutschen Gesellschaft von Freunden der Photographie in Berlin, Inhaber der Goldenen Medaille der Photographischen Gesellschaft in Wien, des ersten Preises bei der Internationalen Photographischen Ausstellung in Wien etc.

Mit etwa 1000 Holzschnitten und 6 Tafeln.

Dreizehntes Heft.
(Vierten Theiles zweites Heft.)

Halle a. S.
Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.
1888.

Die

Lichtpausverfahren, die Platinotypie

und

verschiedene Copirverfahren

ohne Silbersalze.

(Cyanotypie, Tintenbilder, Einstaubverfahren, Urancopien, Anthrakotypie, Negrographie etc.)

Von

Professor Dr. Josef Maria Eder,

Leiter der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien etc.

Mit 14 Holzschnitten.

Halle a. S.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.

1888.

Alle Rechte vorbehalten.

Inhalt des dreizehnten Heftes.

Die Lichtpausverfahren, die Platinotypie und verschiedene Copirverfahren ohne Silbersalze.

Dreiundzwanzigstes Capitel.

Seite

Photographische Copirverfahren mit Eisen-, Uran-, Platinsalzen etc. und das Lichtpausverfahren (Allgemeines) 177

Vierundzwanzigstes Capitel.

Die wichtigsten zum Copiren verwendeten lichtempfindlichen Eisen- und Uransalze 179

Eisenverbindungen; citronensaures, oxalsaures Eisenoxyd; Eisendoppelsalze. S. 179 — Uranverbindungen; Urannitrat. S. 181.

Fünfundzwanzigtes Capitel.

Veränderungen verschiedener Eisenverbindungen im Lichte . . . 182

Photochemische Zersetzung von Lösungen von Eisenverbindungen. S. 183. — Veränderungen von Papieren etc., welche mit lichtempfindlichen Eisenverbindungen überzogen sind. S. 190. — Sichtbarmachen schwacher Lichtbilder auf Papieren, welche mit Eisen- oder Uransalzen präparirt sind. S. 191.

Sechsundzwanzigstes Capitel.

Uebersicht verschiedener photographischer Copirmethoden mittels lichtempfindlicher Eisenverbindungen 192

Ferridcyankalium; Ferrocyankalium; Ferridcyankalium und Eisenoxydsalze; citronensaures und weinsaures Eisenoxyd; Behandlung der Bilder mit Ferridcyankalium. S. 193. — Schwefelcyankalium und Eisenoxydsalze; citronensaures Eisenoxyd und gelbes Blutlaugensalz. S. 194. — Behandlung der Lichtbilder auf organischen Eisensalzen mittels Ferrocyankalium. S. 195. — Behandlung der Lichtbilder auf Eisensalzen mit Chlorgold (Chrysotypie). S. 196. — Sichtbarmachen der Lichtbilder auf Eisensalzen mittels Silbernitrat. S. 197. — Oxalsaures Eisenoxyd; Sichtbarmachen damit hergestellter

Seite

Lichtbilder mittels Silbernitrat oder Blutlaugensalz etc. S. 197. — Citronensaures Eisenoxyd und Kaliumbichromat. S. 199. — Eisenjodid und chromsaures Eisen. S. 199. — Bilder mittels citronensaurem oder weinsaurem Eisenoxyd und Quecksilbersalzen (Amphityp-Process). S. 199. — Eisenchlorid mit Oxalsäure, Citronensäure etc. S. 201. — Veränderung des Verhaltens gegen Feuchtigkeit beim Belichten von Eisenoxydsalzen. S. 202. — Ferrooxalat in der Photolithographie. S. 205.

Siebenundzwanzigstes Capitel.

Uebersicht verschiedener photographischer Copirmethoden mittels lichtempfindlicher Uranverbindungen 206

Herstellung von photographischen Copien mittels Uranverbindungen auf Papier. S. 209. — Copirverfahren mit Urancollodion; Wothlytypie. S. 210.

Achtundzwanzigstes Capitel.

Wirkung des Sonnenspectrums auf Eisen-, Uran-Salze etc. bei verschiedenen Copirprocessen 213

Neunundzwanzigstes Capitel.

Copirprocess mit Kupfersalzen 215

Photographische Bilder auf metallischen Kupferplatten. S. 215. — Photographische Bilder mittels Kupfersalzen auf Papier. S. 216.

Dreissigstes Capitel.

Copirverfahren mit Quecksilbersalzen 218

Lake's Copirverfahren mit Quecksilbersalzen. S. 218.

Einunddreissigstes Capitel.

Lichtpausen mittels Cyanotypie. (Weisse Linien auf blauem Grunde) 220

Darstellung des Cyanotyp-Papieres mit citronensaurem Eisenoxydammoniak. S. 220. — Ueberführung der Cyanotypien in schwarze Bilder. S. 223. — Präparation grosser Bogen oder von Rollenpapier. S. 224.

Zweiunddreissigstes Capitel.

Lichtpausen mittels des Pellet'schen Gummi-Eisen-Verfahrens. (Blaue Linien auf weissem Grunde) 228

Bereitung der lichtempfindlichen Gummi-Eisenlösung. S. 230. — Wahl des Papieres. S. 231.

Dreiunddreissigstes Capitel.

Lichtpausen mittels des Tintencopirprocesses auf lichtempfindlichen Eisensalzen. (Schwarze Linien auf weissem Grunde) 234

Vierunddreissigstes Capitel.

Seite

Tintenbilder mittels lichtempfindlicher Chromsalze 239

Mischungen von Chrom- und Eisensalzen. S. 242.

Fünfunddreissigstes Capitel.

Lichtpausverfahren mittels verschiedener Chrom-Verbindungen. (Chromat-Papier, Hunt's Chromotypie und Chromo-Cyanotypie) 243

Lichtpausen auf Chromat-Papier. S. 243. — Kaliumbichromat und Indigo. S. 247. — Kaliumbichromat und rothes Blutlaugensalz. S. 247.

Sechsunddreissigstes Capitel.

Willis' Anilindruck 248

Anwendung von Vanadinsäure beim Anilindruck. S. 251.

Siebenunddreissigstes Capitel.

Herstellung von Einstaubbildern auf Papier oder Glas . . . 253

Herstellung von Duplicatnegativen mittels des Einstaubprocesses. S. 255.

Achtunddreissigstes Capitel.

Sobacchi's Anthrakotypie. (Lichtpausen mittels Einstauben auf Gelatine- oder Eiweiss-Papier) 257

Beschaffenheit der zu reproducirenden Objecte. S. 258. — Bereitung des Gelatine-Papieres. S. 258. — Sensibilisirung des Papieres. S. 260. — Copiren des Bildes. S. 261. — Entwickelung des Bildes. S. 262. — Lichtpausverfahren mittels Einstauben auf Chromatalbumin. S. 264.

Neununddreissigstes Capitel.

Itterheim's negrographisches Lichtpausverfahren 265

Patent-Ansprüche. S. 266.

Vierzigstes Capitel.

Die Platinotypie 268

Platinotypie mittels Hervorrufung. S. 271. — Wahl und Vorpräparation des Papieres. S. 271. — Die Gelatinelösung. S. 272. — Die Arrow-root-Lösung. S. 272. — Eigentliche Vorpräparation von Papier, Leinwand etc. S. 272. — Sensibilisiren des Papieres. S. 274. — Darstellung des Kaliumplatinchlorür. S. 274. — Darstellung der Ferridoxalatlösung. S. 276. — Darstellung der Sensibilisirungslösung. S. 277. — Ueberziehen des Papieres mit der Platin-Eisenlösung. S. 278. — Trockenkasten zum Trocknen des sensibilisirten Papieres. S. 280. — Büchse zur Aufbewahrung des Papieres. S. 281. — Copiren der Bilder. S. 282. — Entwickelung der Bilder. S. 283. — Vollendung der Bilder. S. 285. — Die Retouche der Platinbilder. S. 286. — Pizzighelli's Platinotypie ohne Hervorrufung. S. 286. — Erste Methode: Sensibilisirung des Papieres. S. 287. — Zweite Methode: Vorpräparation

Seite

des Papieres; die Sensibilisirung des Papieres. S. 289. — Dritte Methode: Sensibilisirung des Papieres. S. 289. — Veränderungen der Papierunterlage der Platinbilder unter besonders ungünstigen Umständen. S. 291. — Bei Ausübung des Verfahrens vorkommende Fehler und Mittel zu deren Abhilfe. S. 292. — Ausnutzung der platinhaltigen Abfälle. S. 294. — Die Ausnutzung alter Entwickler. S. 294. — Die Ausnutzung von Platinpapierabfällen, verdorbenen Bildern etc. S. 294. — Rückstände der Sensibilisirungsflüssigkeit. S. 295. — Werth des Verfahrens. S. 295.

Einundvierzigstes Capitel.

Uebertragung von Zeichnungen etc. mittels Jod-, Schwefel-, Phosphor-, Quecksilber- und anderen Dämpfen 297

Versuche zur Anwendung der Niepce'schen Beobachtungen in der Heliogravure. S. 300.

DREIUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

PHOTOGRAPHISCHE COPIRVERFAHREN MIT EISEN-, URAN-, PLATIN-SALZEN ETC. UND DAS LICHTPAUS-VERFAHREN.

Zu photographischen Zwecken werden nicht nur Silberverbindungen, sondern noch andere lichtempfindliche Metallsalze, besonders Eisen-, Uran- und Chromsalze verwendet. Keines der genannten Metallsalze erleidet im Lichte jedoch eine dem Auge derartig stark wahrnehmbare chemische Veränderung, dass sie unmittelbar ein fertiges Lichtbild vorstellen würden.

Das schwache oder gar nicht sichtbare Lichtbild kann in mehrfacher Weise deutlich sichtbar gemacht werden, z. B. kann man das fast farblose oxalsaure Eisenoxydul mittels Blutlaugensalz in intensiv blaues Berlinerblau umwandeln (Cyanotypie).

Häufig ändern die lichtempfindlichen Präparate auffällig im Lichte ihr Verhalten gegen Wasser und Feuchtigkeit; so ist z. B. eine Mischung von Kaliumbichromat mit Zucker und Gummi sehr hygroskopisch und klebrig und hält aufgestaubte trockene Pulver fest; durch Lichtwirkung wird jedoch die Mischung unlöslich und verliert ihre Klebrigkeit. Solche Reactionen verwerthet man zur Herstellung von Einstaub-Bildern in der Emailphotographie, für das Kohlenverfahren etc.

Indem gewisse lichtempfindliche Gemische, wie Kaliumbichromat und Gummi oder Gelatine in Folge der Lichtwirkung in Wasser unlöslich werden und dasselbe nicht mehr aufsaugen, werden sie befähigt fette Druckerschwärze aufzunehmen, während die vom Lichte nicht getroffenen Stellen Wasser aufsaugen und dann fette Substanzen abstossen. Darauf basiren die photochemischen Druckverfahren, wie Lichtdruck, Photolithographie etc.

Die im Lichte geänderte Löslichkeit der Mischungen von Chromaten mit Leim, Gummi, Eiweiss etc., sowie das Unlöslichwerden von belichtetem Asphalt in Terpentinöl wird ausgenutzt, um einen schützenden Aetzgrund auf Metallplatten herzustellen, in welchem ein Lichtbild erzeugt und dann eingeätzt wird. Sowohl solche Platten, als Daguerreotypplatten lassen sich zur Herstellung von Aetzungen in Metall verwenden, worauf die Photozinkotypie, Heliogravüre etc. beruhen.

Es wird Gegenstand unserer weiteren Ausführungen sein, diese photographischen Methoden genau zu beschreiben.

Zunächst sollen die photographischen Methoden mittels Eisen-, Uransalzen etc., sowie die auf der Lichtempfindlichkeit der Chromverbindungen gegründeten Lichtpausverfahren etc. beschrieben werden.

Unter „Lichtpausen“ oder „Lichtbausen“ versteht man im Allgemeinen photographische Copien von Zeichnungen, Schriften, Pflanzenblättern, Spitzen etc. im Copirrahmen ohne Mitwirkung einer Camera oder vorhergehende Herstellung von Negativen. Diese Methoden erlauben nur eine beschränkte Anwendung, weil sie voraussetzen, dass der zu copirende Gegenstand flach und durchscheinend sei und zwar derartig, dass er an einigen Stellen chemisch wirksames Licht durchlässt, an anderen aber nicht.

VIERUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

DIE WICHTIGSTEN ZUM COPIREN VERWENDETEN LICHTEMPFINDLICHEN EISEN- UND URANSALZE.

I. Eisen-Verbindungen.

Sehr viele Eisenoxydsalze (Ferridsalze) zersetzen sich bei Gegenwart von organischen Substanzen im Lichte zu Eisenoxydulsalzen (Ferrosalzen) und eignen sich, bei zweckentsprechender Ausnutzung dieser Reaction, zu photographischen Copirprocessen.

Anorganische Eisenoxydsalze sind in der Regel für sich allein gegen Licht sehr beständig (z. B. Eisenchlorid, Ferridsulfat etc.), bei Gegenwart von organischen Substanzen, z. B. Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Papier, Gelatine etc. gehen sie im Lichte mehr oder weniger rasch in Oxydulsalze über, indem die organische Substanz oxydirt. (Vergl. Bd. 1, S. 20, s. auch dieses Heft S. 186.)

Wegen grosser Lichtempfindlichkeit sind besonders in Betracht zu ziehen: das citronensaure Eisenoxyd[1]) und citronensaures Eisenoxydammoniak[2]), das oxalsaure Eisenoxyd, oxalsaure Eisenoxydnatron, auch Natriumferrioxalat genannt, das oxalsaure Eisenoxydammoniak und -Kali, deren Zusammensetzung und photographischen Eigenschaften von dem Verfasser eingehend untersucht wurden.[3])

1) Wird eine Lösung von Citronensäure bei 60 Grad C. mit frisch gefälltem Eisenoxyd gesättigt und die rothbraune Lösung eingetrocknet, so entsteht citronensaures Eisenoxyd oder Ferridcitrat als amorphes Salz von der Formel $(C_6H_5O_7)_2 \cdot Fe_2 + 6H_2O$; es ist im Wasser leicht löslich. Es wird in der Regel in dünnen Schichten auf Porcellan getrocknet und bildet dann rothbraune Schuppen. Beim andauernden Kochen zersetzt es sich und bildet Oxydulsalz.

2) Dieses Doppelsalz mit der Formel $(C_6H_5O_7)_3 \cdot Fe_2 \cdot (NH_4)_3$ ist officinell. Man nennt es auch Ammoniumferridcitrat. Es ist im Wasser leicht löslich.

3) In der Abhandlung „Zur Kenntniss der Eisenoxalate und einiger ihrer Doppelsalze" von Eder und Valenta (Sitzungsber. der k. Akad. d. Wissensch. in Wien

II. Uran-Verbindungen.

Viele Uransalze sind lichtempfindlich (s. Bd. I, S. 22) und zwar zersetzen sich viele organische Uranoxydsalze im Lichte unter Bildung

---

1880, Bd. 82, Octoberheft) sind diese Verbindungen beschrieben und wir geben einen Auszug hieraus:

I. Ferridoxalat. $Fe_2(C_2O_4)_3$.

Digerirt man eine Lösung von Oxalsäure bei gewöhnlicher Temperatur und bei Lichtausschluss durch mehrere Tage mit überschüssigem frisch gefällten Ferrihydroxyd, so bildet sich eine grünlichgelbe Lösung, welche beim Verdunsten einen braunen Syrup hinterlässt, welcher nicht zum Krystallisiren zu bringen ist.

Es ist das normale Ferridoxalat $Fe_2(C_2O_4)_3$.

Die Lösung des erwähnten Salzes ist mit Alkohol vermischbar und erst ein grosses Uebermass von starkem Alkohol bewirkt die Ausscheidung von öligen Tropfen.

Auch bei vollständigem Lichtausschluss ist die Lösung des Ferridoxalates nicht sehr beständig. Es genügt ein zwei- bis vierstündiges Erhitzen auf 100° C., um eine theilweise Reduction des Eisenoxydes zu Oxydul zu bewirken. Dagegen hält sich die Lösung bei monatelangem Aufbewahren bei 15—30° C. gänzlich unverändert.

Beim Vermischen einer Lösung von normalem Ferridoxalat mit ungefähr ebensoviel Oxalsäure als sie schon enthält, geht die Farbe in eine hellgrüne über. Wahrscheinlich ist dieser Farbenwechsel durch das Entstehen eines sauren Ferridoxalates, welches ebenfalls nicht krystallisirbar ist, bedingt.

II. Basische Ferridoxalate.

Beim Vermischen von Eisenchlorid oder anderen Eisenoxydsalzen mit nicht überschüssigem Ammoniumoxalat bildet sich beim längeren Stehen ein rothbrauner Niederschlag von basischem Ferridoxalat. Rascher erfolgt er nach Zusatz von Weingeist.

III. a. Normales smaragdgrünes Kalium-Ferridoxalat mit 3 Mol. Kaliumoxalat. $Fe_2(C_2O_4)_6 \cdot K_6 + 6H_2O$.

Dieses Salz bildet sich beim Vermischen einer Eisenchloridlösung mit soviel Kaliumoxalatlösung, dass die gelbe Farbe in eine grüne übergeht. In reinerer Form entsteht es beim Vermischen von Ferridoxalat mit Kaliumoxalat. — Mischt man eine kaltgesättigte Eisenvitriollösung mit soviel Kaliumoxalatlösung, dass eine klare blutrothe Lösung entsteht und lässt diese Lösung unter geringem Luftzutritte stehen, so scheiden sich schöne Krystalle des Salzes aus; die Anwesenheit von ein wenig freier Oxalsäure verhindert das Entstehen eines basischen Salzes.

Das Kalium-Ferridoxalat krystallisirt sehr leicht und kann deshalb leicht gereinigt werden. Es bildet prachtvolle, smaragdgrüne Krystalle. In Wasser ist es schwierig löslich.

1 Theil des Salzes braucht bei

0° C.	21,37	Theile Wasser zu seiner Lösung.
8	20,91	
17	14,97	
50	2,76	
100	0,85	

Aus seiner wässerigen Lösung wird es durch Alkohol gefällt.

Die wässerige Lösung ist (bei Lichtausschluss) in der Hitze sehr beständig; selbst drei Tage langes Sieden veranlasst nicht einmal das spurenweise Entstehen von Ferrooxalat.

von Uranoxydulsalzen, welche ähnlich wie Eisenoxydul-Verbindungen kräftige Reductionsmittel sind und aus Silber- und Goldlösungen Metall fällen.

Man verwendet in der Photographie am meisten das Urannitrat (salpetersaure Uranoxyd), welches aus der wässerigen Lösung mit

---

Durch Ferridcyankalium wird das Kalium-Ferridoxalat blau gefällt, jedoch löst sich der Niederschlag sofort wieder mit blauer Farbe auf. Beim Kochen tritt Zersetzung ein, indem sich ein schmutzig gelbgrüner Niederschlag bildet und Cyanwasserstoff entweicht.

b. Olivenbraunes Kalium-Ferridoxalat mit 1 Mol. Kaliumoxalat.

$$Fe_2(C_2O_4)_4 \cdot K_2 + 5H_2O.$$

Versetzt man eine Lösung des normalen smaragdgrünen Kalium-Ferridoxalat mit Ferridoxalat oder sättigt man übersaures Kaliumoxalat mit Ferridhydroxyd oder mischt man eine Kaliumoxalatlösung mit einer entsprechenden Menge von Eisenchlorid, so entsteht eine bräunliche Lösung, welche beim raschen Eindampfen eine gummiartige Masse, mit Krystallen von dem vorhin beschriebenen normalen Kalium-Ferridoxalat durchsetzt, bildet. Beim vorsichtigen Verdunsten scheidet sich aber ein neues Salz in olivenbraunen grossen Krystallen von rhomboëdrischem Habitus (?) aus. Das Salz ist leicht löslich und krystallisirt schwierig. Es ist gar nicht krystallisirt zu erhalten, wenn ein Uebermass von Ferridoxalat zugesetzt wurde. Beim Eindampfen spaltet es sich in normales Kalium-Ferridoxalat und Ferridoxalat. Es ist in Wasser leicht löslich.

Das olivenbraune Salz gibt an der warmen Luft leicht Wasser ab. Es ist in Wasser leichter löslich als das smaragdgrüne Salz. 1 Theil löst sich bei 21° C. in 1,09 Theilen Wasser. Die wässerige Lösung wird von Alkohol gefällt.

IV. Normales smaragdgrünes Natrium-Ferridoxalat.

$$Fe_3(C_2O_4)_3 \cdot Na_6 + 11H_2O.$$

Wird ähnlich wie das entsprechende Kaliumsalz dargestellt. Die Darstellung durch Lösen von Ferrihydroxyd in saurem Natriumoxalat ist vorzuziehen, weil das beim Mischen von Eisenchlorid und Natriumoxalat sich bildende Chlornatrium vermöge der leichten Löslichkeit des Doppelsalzes nicht leicht von letzterem zu trennen ist.

Das Salz krystallisirt in grossen, prachtvoll smaragdgrünen Krystallen, welche luftbeständig sind. Es ist in Wasser leicht löslich. 1 Theil des Salzes löst sich bei 17° C. in 1,69 Theilen Wasser, bei 100° C. in 0,55 Theilen Wasser.

V. Normales Ammonium-Ferridoxalat. $Fe_2(C_2O_4)_6 \cdot (NH_4)_6 + 8H_2O$.

Aehnlich wie das entsprechende Kalium- oder Natriumdoppelsalz hergestellt. Es krystallisirt in hellgrünen, luftbeständigen Krystallen, welche nicht leicht in solcher Grösse wie das Natronsalz darzustellen sind.

1 Theil des Salzes erfordert bei

0° C.	2,34	Theile Wasser zu seiner Lösung.
17	2,10	
35	0,92	
55	0,56	
100	0,29	

6 Mol. Krystallwasser krystallisirt; soll das Salz in Collodion gelöst werden, so ist es zuerst zu trocknen. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether gut löslich. Für sich allein ist es nicht lichtempfindlich, sondern nur in Berührung mit organischen Substanzen (s. Bd. I, S. 22). Vielleicht noch besser als diese Verbindung ist zu verwenden: das Uranchlorid, oxalsaure Uranoxyd und dessen Doppelsalze, sowie wahrscheinlich das citronensaure und weinsaure Salz, welche jedoch noch wenig studirt sind.

FÜNFUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

VERÄNDERUNGEN VERSCHIEDENER EISENVERBINDUNGEN IM LICHTE.

I. Photochemische Zersetzung von Lösungen von Eisenverbindungen.

Ueber die Zersetzung verschiedener Eisenverbindungen im Lichte haben wir bereits im I. Bande dieses Werkes berichtet: Verschiedene dieser photochemischen Processe wurde vom Verfasser im Jahre 1880 genauer untersucht.[1]) Wir geben im Nachfolgenden die diesbezügliche Abhandlung aus den Sitzungsberichten der Wiener Akad. der Wissenschaften wieder:

Das Eisenchlorid ist sowohl in festem wie in gelöstem Zustande unveränderlich im Lichte, Gemenge desselben mit gewissen organischen Substanzen werden aber im Lichte rasch zu Eisenchlorür reducirt.

Die erste Beobachtung in dieser Richtung wurde schon vor mehr als 100 Jahren an einer mit Aether vermischten Eisenchloridlösung gemacht, welche damals unter dem Namen Bestuschef'sche Nerventinktur bekannt war; dieselbe verliert im Lichte ihre gelbe Farbe.[2]) Gehlen untersuchte im Jahre 1804 diese Erscheinungen genauer und erkannte, dass das Eisenchlorid zu Chlorür reducirt wird „indem ein Theil des Chlor frei wird und etwas Chloräther bildet".[3])

Poitevin fand, dass ein Gemisch von Eisenchlorid mit Weinsäure, Glycerin, Alloxantin, insbesondere aber das erstere im Lichte leicht Eisenchlorür bildet.[4]) Das belichtete Gemenge von Eisenchlorid und Weinsäure untersuchte ich weiter und fand neben Eisenchlorür und Salzsäure noch ein wenig Ameisensäure auf; bei längerer Belichtung entweicht Kohlensäure.

---

1) Eder, Ueber die Zersetzung des Eisenchlorids und einiger organischer Ferridsalze im Lichte. (Sitzungsber. d. k. Akademie d. Wissensch. Wien. II. Abth. 1880. October-Heft.

2) S. Eder, Geschichte der Photochemie. Photogr. Correspondenz. Bd. 18, S. 9 und ff.

3) Gehlen's Journ. Bd. 3, S. 566.

4) Compt. rend. 1861. Bd. 52, S. 94.

Ein wässeriges Gemisch von Eisenchlorid und Citronensäure wird im Lichte weniger leicht zersetzt, als das mit Weinsäure. Am lichtempfindlichsten fand ich das Gemisch mit Oxalsäure, welches sämmtliche hier erwähnte Substanzen an Lichtempfindlichkeit übertrifft. Marchand hat demnach eine glückliche Wahl getroffen, als er ein Gemenge von gleichen Aequivalenten Eisenchlorid und Oxalsäure zur Construction seines „Photantitupimeters" benützte, bei welchem aus der Menge der im Lichte entwickelten Kohlensäure auf die Intensität des Lichtes geschlossen wurde.[5]) Dieses Gemisch wird hauptsächlich durch die blauen, dann durch die violetten Strahlen des Spectrums zersetzt, jedoch äussert selbst Gelb und Roth noch eine schwache Wirkung. Selbst die längere Einwirkung von Gaslicht bewirkt schon die Reduction. — Enthält das mit Oxalsäure gemischte Eisenchlorid Salpetersäure, so mischt sich der im Lichte ausgeschiedenen Kohlensäure Stickoxyd bei.

Eine wässerige Lösung von Ferridoxalat (-oxalsaures Eisenoxyd) zersetzt sich im Lichte glatt nach der Gleichung

$$Fe_2(C_2O_4)_3 = 2(Fe \cdot C_2O_4) + 2CO_2,$$

neben Ferrooxalat und Kohlensäure fand ich kein anderes Zersetzungsproduct (Ameisensäure, Kohlenoxyd) auf. Diese Zersetzung beobachtete zuerst Döbereiner im Jahre 1831[6]), später wurde sie von Suckow[7]), Draper[8]) und Reynolds[9]) weiter untersucht. Als besonders wirksam erwies sich der indigoblaue Theil des Spectrums. Ich überzeugte mich durch einige Versuche, dass bei allen diesen Lösungen die im Lichte reducirte Menge von Eisenchlorür bei steigender Concentration und Temperatur bedeutend wächst. Solange diese Veränderungen nicht genau studirt sind, ist es nicht möglich, mit diesen Lösungen Photometer zu construiren, was früher wiederholt von Draper, Lipowitz und Woods[10]) versucht worden war.

Gemenge von Eisenchlorid mit Essigsäure und Ameisensäure, sowie das Ferridacetat und Formiat ist lichtbeständig.

Bei den basischen Ferridoxalaten konnte ich keine Zersetzung im Lichte beobachten.

Das Kalium-Ferridoxalat, sowie die entsprechenden Natrium- und Ammonium-Doppelsalze erleiden sowohl in festem Zustande, wie in wässeriger Lösung eine rasche Veränderung im Lichte, was zuerst Bussy im Jahre 1838 beobachtete.[11]) Im Anschlusse an die von Herrn Valenta und mir gemachte Untersuchung über das Ferridoxalat und seine Doppelsalze wurde dieses Verhalten näher untersucht. Die Krystalle der Salze werden im Lichte an der Oberfläche gelb und verlieren ihren Glanz. Die Lichtwirkung setzt sich aber nur sehr allmählich ins Innere fort, wahrscheinlich weil die sich bildende gelbe Kruste das Eindringen von actinischem Lichte erschwert. Nach lange andauernder Lichtwirkung zerfallen die Krystalle. Die gepulverten Salze werden viel rascher ockergelb und enthalten dann, neben unzer-

---

5) Etude sur la force chimique dans la lumière du soleil. 1875. Marchands Eisenlösung für sein Photometer bestand aus 10 ccm Eisenchloridlösung von 24 Grad B., 20 ccm Oxalsäurelösung von 5 Proc. und ungefähr 70 ccm Wasser.

6) Schweigg. Journ. Bd. 62, S. 90.

7) Ueber die chemischen Wirkungen des Lichtes. 1882. S. 27.

8) Philos. Mag. 1857. Bd. 51, S 161. Dingler, Polytech. Journ. Bd. 146, S. 29.

9) British Journ. of Photography. 1861. S. 9.

10) S. Bd. I, S. 162 unseres „Ausführlichen Handbuchs f. Photogr."

11) Journ. de. Pharm. 1838. Journ. f. pract. Chem. Bd. 16, S. 345.

setztem Salze, Ferrooxalat und sobald Luft hinzutreten konnte, kleine Mengen von basischem Ferridoxalat, welche beiden letzteren beim Behandeln mit Wasser ungelöst bleiben.

Die wässerige Lösung des Kalium-Ferridoxalates zersetzt sich im Lichte rascher, als das feste Salz. Bei Ausschluss von Luft geht der Process nach der Gleichung

$$Fe_2(C_2O_4)_6 \cdot K_6 = 2FeC_2O_4 + 3K_2 \cdot C_2O_4 + 2CO_2$$

vor sich. Ein Theil des Ferrooxalates scheidet sich krystallinisch aus, ein Theil aber bleibt in dem Kaliumoxalat als Doppelsalz gelöst. Bei Luftzutritt bildet sich neben den erwähnten Producten noch basisches Ferridoxalat, welches sich als flockige rothbraune Masse ausscheidet. Das letztere ist als ein secundäres Product zu betrachten rührt von der Oxydation des im Lichte entstandenen Kalium-Ferrooxalates her. Zusatz von Oxalsäure hindert die Ausscheidung des basischen Oxydsalzes, indem sich das normale grüne lösliche Oxydsalz bildet.

Ganz ähnlich verhält sich das Natrium- und Ammonium-Ferridoxalat, nur scheidet sich bei diesen im Lichte relativ mehr Ferrooxalat unlöslich aus, weil das Natrium- und Ammoniumoxalat ein geringeres Lösungsvermögen für letzteres besitzen.

Auch die citronensauren und weinsauren Eisenoxydsalze werden im Lichte reducirt. Das Ferridcitrat und Tartrat geht im Lichte anfangs ohne Gasentwicklung in das Ferrosalz über; später entwickelt sich Kohlensäure. Die Lösung des Ferridtartrates scheidet Ferrotartrat als grünes krystallinisches Pulver aus.

Ammonium-Ferridcitrat wurde schon von Herschel 1842 zur Erzeugung von Lichtbildern benützt[12]) und von ihm und Draper[13]) die Wirkung des Sonnenspectrums auf dieses Salz studirt. Es zeigt insbesondere eine Empfindlichkeit für Blau und Violett, aber die photochemische Wirkung erstreckt sich bis F.

Bei einigen Eisensalzen bestimmte ich die Grösse der photochemischen Zersetzung im weissen Tageslichte unter möglichst gleichen Umständen, um ein in Zahlen auszudrückendes Verhältniss der chemischen Energie des Lichtes in verschiedenen Fällen zu erhalten. Bei diesen Versuchen wurden Lösungen von äquivalentem Salzgehalt belichtet und dann das Eisenoxydul neben Eisenoxyd nach meiner Methode mittels Silbernitrat[14]) quantitativ bestimmt. Zur Controle wurden colorimetrische Proben mit Ferrid-Cyankalium vorgenommen; diese bestätigten die durch Gewichtsanalyse gefundenen Resultate, da sie aber jedenfalls weniger genau als die letzteren sind, führe ich sie nicht speciell an.

Am raschesten wurde im Lichte eine wässerige Lösung von gleichen Molekülen Eisenchlorid und Oxalsäure reducirt. Die Lösungen waren bei den Versuchen von einer solchen Concentration, dass sie 0,75 Proc. Eisen enthielten. Auch die Lösung der anderen Substanzen wurde in äquivalenter Menge hergestellt. Als Einheit wurde die aus einem Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure in einer gewissen Zeit im Lichte enstandene Menge Eisenoxydul (resp. Eisenchlorür) = 100 gesetzt.

Grösse der photochemischen Zersetzung von wässerigen Lösungen bei 17 bis 20 Grad C.

Eisenchlorid + Oxalsäure	100	Ammonium-Ferridoxalat . .	80
Ferridoxalat	89	Kalium-Ferridoxalat	78

12) „On the Action of the Solar Spectrum", Phil. Transact. 1842. Auch Photogr. Archiv. 1864. S. 467.

13) Philos. Mag. 1845. Bd. 27, S. 435.

14) Sitzb. der k. Acad. d. Wissensch. Wien. 1880. Januar-Heft.

Ferridtartrat	80	Eisenchlorid + Citronensäure .	19
Ammonium-Ferridtartrat .	80	Eisenchlorid + Weinsäure . .	25
Ammonium-Ferridcitrat .	15		

Daraus ergibt sich:

1. Dass im Allgemeinen die Ferridsalze mit Oxalsäure oder Weinsäure im Lichte leichter reduzirt werden, als mit Citronensäure. Diese Erscheinung hängt offenbar damit zusammen, dass die Qxalsäure und Weinsäure leichter oxydirbar ist, als Citronensäure[15]) und durch die Reduktion des Ferridsalzes ist ja eine Oxydation der organischen Säure bedingt.

2. Dass das Ferridoxalat im Lichte leichter zersetzlich ist, als seine Alkalidoppelsalze und dass von den letzteren das Kaliumdoppelsalz die geringste Zersetzung erleidet. Es ist bemerkenswerth, dass grössere oder geringere Beständigkeit der Salze gegen das Licht in diesem Falle mit dem Verhalten gegen erhöhte Temperatur parallel läuft, denn durch blosse Erwärmung bei Lichtausschluss wird nur das Ferridoxalat, nicht aber dessen Doppelsalze reducirt.

3. Dass das Chlor vom Eisenchlorid im Lichte bei Gegenwart von Oxalsäure und Citronensäure leichter abgespalten wird, als der Sauerstoff des betreffenden Eisenoxydsalzes. — Dagegen findet bei Gegenwart von Weinsäure das umgekehrte statt.

4. Mit Rücksicht auf den soeben erwähnten Punkt geht hervor, dass die variable photochemische Zersetzung der Chloride und Oxyde im Lichte nicht mit der Affinität des Chlors und Sauerstoffs zum Eisen in Zusammenhang gebracht werden kann, da je nach der Natur der anwesenden organischen Substanz bald das Chlor, bald der Sauerstoff des Eisens leichter im Lichte abgespalten wird

Betrachtet man die Eigenthümlichkeit des Eisenchlorides, Uranchlorides und Urannitrates, sowie des Quecksilberchlorides, sich in wässeriger Lösung am Lichte nicht oder äusserst wenig zu zersetzen, näher und berücksichtigt man die Thatsache, dass diese Körper in Berührung mit Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Zucker, Cellulose etc. sich am Lichte rasch verändern, während doch die genannten organischen Stoffe für sich ebenfalls nicht oder wenig lichtempfindlich sind, so ergibt sich:

5. Dass Gemenge von mehreren nicht lichtempfindlichen Substanzen die Eigenschaft einer grossen Lichtempfindlichkeit besitzen können (ohne dass sie eine neue Verbindung eingehen), wenn nur der eine austretende Bestandtheil mit einem anderen beigemengten in eine chemische Action einzutreten vermag. Die erwähnten Beispiele zeigen, dass nicht einmal immer eine so grosse Verwandtschaft des Chlors zu dem beigemengten organischen Bestandtheil nothwendig ist, als sie H. W. Vogel für einen „chemischen Sensibilisator" bei Silberverbindungen verlangt. Es dürfte vielmehr die Definition eines Sensibilisators für eine Reihe von Körpern dahin auszudehnen sein, dass nicht allein jene Körper, welche Chlor etc. überhaupt zu binden vermögen, Sensibilisatoren sind, sondern auch jene Substanzen, welche das im Lichte ausgeschiedene Chlor etc. in statu nascendi wenigstens durch Vermittlung des Lichtes binden, beziehungsweise mit ihm in eine chemische Action zu treten, vermögen. Sonst lässt sich die grosse sensibilisirende Wirkung der erwähnten organischen Säuren, welche unter gewöhnlichen Umständen und der bei den erwähnten photochemischen Processen statthabenden grossen Verdünnung, Chlor etc. nicht in nennenswerther Weise

15) Oxalsäure und Weinsäure zersetzt sich mit Kaliumbichromat rasch in der Kälte unter Kohlensäure-Entwicklung und Bräunung. Citronensäure wird aber äusserst langsam angegriffen (Cailletet, Journ. de Pharm. Bd. 33, S. 449. Chem. Centralblatt. 1879. S. 14).

zu binden vermögen, auf Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, Urannitrat etc. nicht genügend erklären.

Setzt man eine Eisenchlorid + Oxalsäurelösung und zugleich eine Quecksilberchlorid + Oxalsäurelösung von äquivalenter Concentration dem weissen Tageslichte aus, wägt das aus letzterer gefällte Quecksilberchlorür direct und bestimmt in ersterer das Eisenoxydul durch aufeinanderfolgendes Vermischen mit Quecksilberchlorid, Sodalösung und Salzsäure, wobei Quecksilberchlorür ausgeschieden und gewogen wird, so ergab sich:

6. Dass in einem Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure im Lichte eine merklich grösserere äquivalente Menge Eisenchlorür gebildet wird, als in dem Gemenge von Quecksilberchlorid und Oxalsäure Quecksilberchlorür entsteht. Die moleculare Zersetzung im Lichte ist bei Eisenchlorid + Oxalsäure grösser, als bei Quecksilberchlorid + Ammoniumoxalat. Dieses Verhalten ist bemerkenswerth, weil das Chlor an Eisen fester, als an Quecksilber gebunden ist und im Lichte bei Gegenwart von organischen Substanzen dennoch das erstere leichter, als das letztere zersetzt wird In diesem Falle läuft die Zersetzlichkeit der Verbindungen im weissen Lichte durchaus nicht mit der grösseren oder geringeren Affinität der Componenten dieser Verbindungen parallel.

Da in diesen Fällen die Absorption der lichtempfindlichen Lösungen für die einzelnen Theile des Sonnenspectrums eine verschiedene ist und die photochemische Zersetzung mit der Absorption eng zusammenhängt, so erscheint es geboten, die relative quantitative Zersetzung dieser Salze in den verschiedenen Spectralzonen zu untersuchen. Ich behalte mir diese weitere Untersuchung vor.

Die in der Tabelle angeführten Zahlen, welche die relative Grösse der Zersetzung der Eisensalze im Lichte ausdrücken, haben ihre volle Giltigkeit bei Lösungen von 1 bis 5 Proc. Eisenchlorid oder der äquivalenten Oxydsalzmenge. Mit steigender Concentration steigt die Lichtempfindlichkeit im Allgemeinen und zugleich vermindern sich die Differenzen der aus den verschiedenen Lösungen als unlöslich ausgeschiedenen Quantitäten von Ferrooxalat.

Sehr auffallend verschieden von den wässerigen Lösungen verhalten sich aus diesem Grunde die auf Papier eingetrockneten Gemenge der erwähnten Eisensalze gegen das Licht.

Um die Differenzen in der Lichtempfindlichkeit unter diesen Umständen zu constatiren, wurde Papier mit den betreffenden Salzlösungen getränkt und nach dem Trocknen mehrere Streifen zugleich unter einem Vogel'schen Papier-Photometer, welches sich zu solchen Versuchen vortrefflich eignet, belichtet. Hierauf wurde es in eine Ferridcyankalium-Lösung getaucht, wodurch die „Lichtgrade" in blauer Farbe sichtbar wurden. Auch bei dieser Versuchsreihe erwies sich das Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure am lichtempfindlichsten von allen; weniger lichtempfindlich war Ferridoxalat, dann folgte das Ammonium- und Natrium-Ferridoxalat und noch weniger war das Kalium-Ferridoxalat zersetzt worden. Die Differenzen der Empfindlichkeit der einzelnen Doppelsalze waren nicht so gross, wie bei den wässerigen Lösungen, namentlich das Natrium- und Ammoniumsalz war fast gleich empfindlich. Ich gebe deshalb dem Natrium-Ferridoxalat zu photographischen Arbeiten (Cyanotypie, Chrysotypie etc.) den Vorzug vor anderen Doppelsalzen des Ferridoxalates, weil es sehr schön krystallisirt, sehr lichtempfindlich und leicht in Wasser löslich ist.

Wo es thunlich erscheint, wird ein Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure anzuwenden sein, weil es die grösste Lichtempfindlichkeit besitzt. Eisenchlorid mit

Weinsäure oder Citronensäure ist auch nach dem Trocknen auf Papier weniger empfindlich als mit Oxalsäure, aber der Unterschied ist bei weitem nicht so stark, wie in wässerigen Lösungen.

In einer späteren Abhandlung „Untersuchungnn über die chemischen Wirkungen des Lichtes" (Sitzber. d. k. Acad. der Wissensch. in Wien. II. Abth. 1885. Juli-Heft) setzte der Verfasser diese Versuche fort und theilte das nachfolgende photochemische Verhalten dieser Substanzen mit:

1. Verhalten von gelöstem Ferridcyankalium und Gemischen desselben mit anderen Substanzen gegen Licht.

Dass eine wässerige Lösung von Ferridcyankalium im Lichte unter Bildung eines blauen Niederschlages und von Ferrocyankalium zersetzt wird, ist bekannt. Ueber den Verlauf der Reaction und die Quantität der photochemischen Reactionsproducte liegt jedoch nichts vor. Zum Studium derselben setzte ich Lösungen von verschiedener Concentration in verschlossenen Fläschen vom 28. Juli bis 2. November 1884 der Einwirkung des wechselnden Sonnen- und Tageslichtes aus und liess in unmittelbarer Nähe eine andere Probe derselben Lösungen vor Licht geschützt stehen. Die Lösung wird anfangs dunkelbraun, später blau.

Nach dieser Zeit hatte sich ein blauer Niederschlag von Berlinerblau gebildet, neben Ferro-Cyankalium und freier Blausäure. Das Berlinerblau war als sogenanntes „lösliches Berlinerblau" vorhanden; wenn man es auf einem Filter sammelt und wäscht, so beginnt sich das Filtrat blau zu färben, sobald die Salze grösstentheils entfernt sind. Zur quantitativen Bestimmung des Niederschlages wusch ich gegen das Ende der Operation mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung und schliesslich mit Alcohol; dann wurde der Niederschlag bei 100 Grad C. getrocknet und gewogen.

Das Ferrocyankalium wurde im Filtrat, welches neutral reagirte, durch Fällen mit Bleiacetat und Titriren des gefällten Ferrocyanblei mit Kaliumhypermanganat[16]) bestimmt.

Das Entstehen von Blausäure in belichteter Ferridcyankaliumlösung macht sich durch den Geruch schon bemerkbar. Alte belichtete Lösungen entwickeln schon beim Erwärmen auf 60 Grad C. viel Blausäure, frische dagegen sehr wenig; desgleichen geben erstere beim Destilliren mit Natriumbicarbonat leicht nachweisbare Mengen Blausäure im Destillat, letzteres nur bedeutend geringere Quantitäten.

Die Quantität der Zersetzungsproducte wurde in 150 ccm von folgenden verschieden concentrirten Lösungen bestimmt:

Eine 8procent. Ferridcyankaliumlösung schied aus: 0,041 g Berlinerblau und 0,703 g Ferrocyankalium.

Eine 4procent. Ferridcyankaliumlösung schied aus: 0017 g Berlinerblau und 0,432 g Ferrocyankalium.

Eine 1procent. Ferridcyankaliumlösung schied aus: 0,023 g Berlinerblau und 0,322 g Ferrocyankalium.

Daraus geht hervor, dass im Lichte auf je 1 Gewichtstheil Berlinerblau 7 bis 25 Gewichtstheile Ferrocyankalium (nebst Blausäure) gebildet werden. Eine 1procent. Lösung zersetzt sich relativ rascher als eine 8procent. Lösung.

16) Das Ferrocyanblei wurde zuvor in Aetzkali gelöst und dann mit Salzsäure angesäuert.

Gemische von Ferridcyankaliumlösung mit Zucker oder oxalsauren Salzen zersetzen sich schneller im Lichte. Eine Lösung (150 ccm), welche enthielt:

8 Procent Ferridcyankalium + 8 Procent Zucker gab 0,092 g Berlinerblau und 1,032 g Ferrocyankalium.

1 Procent Ferridcyankalium + ½ Procent Ammoniumoxalat gab ? g Berlinerblau und 0,64 g Ferrocyankalium.

8 Procent Ferridcyankalium + 4 Procent Ammoniumoxalat gab ? g Berlinerblau 0,528 g Ferrocyankalium.

Es zersetzen sich also diese Gemische in derselben Zeit rascher, als reines Ferridcyankalium. Dass die 1procent. Lösung bei der Analyse einen grösseren Gehalt an Ferrocyankalium gab, mag an einer Ungenauigkeit der Bestimmung liegen.

Ferridcyankalium + Kaliumcitrat verhält sich dem Gemisch mit Oxalat ähnlich.

Gelöstes Ferridcyankalium + Bleiacetat gibt im Lichte einen blauweissen Niederschlag von Ferrocyanblei, welches mittels unterschwefligsaurem Natron extrahirt werden kann, neben Berlinerblau.

Ferridcyankalium + Uranoxydsulfat ist lichtempfindlicher als das vorige Gemisch; es gibt einen rothbraunen Niederschlag, welcher viel Ferrocyanuran enthält.

Ferridcyankalium + Quecksilberchlorid ist viel lichtempfindlicher als jedes allein; es bildet sich Quecksilberchlorür, Berlinergrün und Blausäure.

2. Relative Lichtempfindlichkeit der Lösungen von Ferridcyan-, Nitroprussid- und anderen Eisenverbindungen.

Gelöstes Ferridcyankalium ist weniger lichtempfindlich als Ferridcyanammonium. Beide sind bei Lichtabschluss sehr lange haltbar. Ferridcyanwasserstoff-Lösung bläut sich auch im Dunklen; aber rascher am Lichte.

Reines Ferridcyaneisen verhält sich gegen Licht wie ein Gemisch von Ferridcyankalium + Eisenalaun. Letzteres zersetzt sich auch im Dunklen allmählich unter Bildung von Berlinerblau und Blausäure; im Lichte geht der Process jedoch viel schneller vor sich.

Ferridcyankalium + Eisenchlorid (gleiche Molecüle) ist auch bei Lichtabschluss sehr unbeständig. Anfangs bildet sich Berlinerblau, später (nach dreimonatlicher Lichtwirkung Berlinergrün; dieser Niederschlag gibt nach dem Zersetzen mit Kali sowohl Ferro- als Ferridcyankalium ab. Ueberschüssiges Eisenchlorid bewirkt gleich anfängliches Entstehen von Berlinergrün; im Lichte bildet sich dieses aber ungefähr dreimal rascher als im Finstern. War Ferridcyankalium im Ueberschuss, so bildet sich anfangs Blau, dann erst Grün. Es entwickelt sich stets (auch im Finstern) Blausäure.

Gelöstes Nitroprussidnatrium dessen Lichtempfindlichkeit schon seit langer Zeit bekannt war, ist ungefähr 20mal lichtempfindlicher, als Ferridcyankalium. Es bildet sich im Lichte Berlinerblau und Blausäure und die Flüssigkeit nimmt eine stark saure Reaction an.

Nitroprussidnatrium + Eisenchlorid ist ungefähr 20mal lichtempfindlicher als ersteres für sich allein und kommt an Lichtempfindlichkeit dem Ferridoxalat nahe.

Folgende Tabelle gibt die relative quantitative photochemische Zersetzung einer Anzahl von Substanzen in 3proc. Lösung während viertägiger Belichtung von 40 cm Flüssigkeit.

1. Eisenammoniakalaun + Oxalsäure gibt 0,028 g Eisenoxydul (vorhanden als oxalsaures Salz).

2. Eisenammoniakalaun + Citronensäure gibt 0,015 g Eisenoxydul (vorhanden als citronensaures Salz).
3. Kaliumferridoxalat gibt 0,022 g Eisenoxydul (vorhanden als oxalsaures Salz).
4. Ferridoxalat gibt 0,036 g Eisenoxydul (vorhanden als oxalsaures Salz).
5. Nitroprussidnatrium gibt 0,002 g Berlinerblau.
6. Nitroprussidnatrium + Eisenchlorid gibt 0,039 g Berlinerblau.
7. Ferridcyankalium + Eisenalaun[17]) gibt 0,004 g Berlinerblau.
8. Ferridcyankalium + Eisenchlorid gibt im Lichte 0,039 g Berlinerblau.
9. Ferridcyankalium + Eisenchlorid (im Finstern) gibt 0,022 g Berlinerblau, Differenz = 0,17 g.
10. Eisenammoniakalaun + Zucker
11. „ + Alcohol } keine Reduction.
12. „ + Harnstoff

Eisenalaun mit Oxalsäure oder Citronensäure zersetzt sich langsamer als Ferridoxalat. Es ist noch bemerkenswerth, dass Eisenchlorid + Oxalsäure sich im Lichte rascher zersetzt, als Ferridsulfat (in Form des Ammoniumdoppelsalzes) mit Oxalsäure. In diesem Falle überwiegt demnach die relative photochemische Zersetzung des Chlorides über das Oxydsalz. Eisenchlorid + Alkohol zersetzt sich in der Sonne bald unter Bildung von Eisenchlorür; Eisenoxydsulfat ist mit Alkohol lichtbeständig.

II. Veränderungen von Papieren etc., welche mit lichtempfindlichen Eisenverbindungen überzogen sind.

Im Allgemeinen erleiden die lichtempfindlichen Eisenverbindungen dieselben photochemischen Veränderungen wie die Lösungen, wenn man Papier, Leinwand, Gelatine u. dgl. damit überzieht und dem Lichte aussetzt; dies gilt z. B. von dem oxalsauren, citronensauren Eisenoxyd und dgl. Jedoch wird die Schnelligkeit der photochemischen Zersetzung dadurch beeinflusst, je nachdem die Schichte mehr oder weniger trocken ist. Es muss deshalb keinesfalls dasjenige Präparat, welches in gelöstem Zustande sehr lichtempfindlich ist, dieselbe verhältnissmässige Lichtempfindlichkeit in getrockneten Schichten auf Papier aufweisen.[18]) (Vergleiche oben S. 187.)

Mitunter beschleunigt die organische Substanz des Papieres den photochemischen Process, wenn das Salz an und für sich geringe oder keine Lichtempfindlichkeit hat; so ist z. B. Eisenchlorid, sowie Urannitrat für sich allein unempfindlich, auf Papier erleiden sie aber im Lichte eine Reduction zu Oxydulsalzen. Keinesfalls wird aber in diesem Falle dieselbe Empfindlichkeit erreicht, wie bei gleichzeitiger Gegenwart von Oxalsäure etc.

17) Erleidet während dieser Zeit im Finstern eine so geringe Veränderung, dass sich kein wägbarer Niederschlag bildet.

18) Noch auffallender tritt eine ähnliche Erscheinung beim Kaliumbichromat in Gemengen mit organischen Substanzen hervor. Bei diesen ist die Empfindlichkeit in wasserfreiem Zustande gering, bei Gegenwart von hygroscopischer Feuchtigkeit viel grösser, in wässeriger Lösung aber häufig fast Null.

III. Sichtbarmachen schwacher Lichtbilder auf Papieren, welche mit Eisen- oder Uransalzen präparirt sind.

Die Farbenänderung dieser Eisensalze im Lichte ist entweder fast ganz unmerklich, z. B. bei der Umwandlung von Eisenoxyd- oder Uranoxydsalzen in Oxydulsalze im Lichte, oder sie ist wohl deutlich bemerkbar, aber das Product der Lichtwirkung besitzt keine genügend hübsche und intensive Färbung, um zur Bilderzeugung unmittelbar verwendet zu werden.

Deshalb ist man genöthigt, durch chemische Reagentien das schwach gefärbte photochemische Zersetzungsproduct in einen anderen intensiv gefärbten Körper umzuwandeln, welcher deutlich sichtbar und hinlänglich haltbar ist.

Zur Sichtbarmachung des schwachen Lichtbildes auf Papier dienen folgende Reactionen:

Verwendeter lichtempfindl. Körper	Product der Lichtwirkung	Mittel zur deutlichen Sichtbarmachung des schwachen Lichtbildes	Farbe des Endproductes	Name des darauf gegründeten photographischen Processes
Eisenoxydsalz (oxalsaures, citronensaures, weinsaures Eisenoxyd; oder Gemische von Eisenchlorid mit organischen Substanzen).	Eisenoxydulsalz (oxalsaures Eisenoxydul etc. oder Eisenchlorür).	Ferridcyankalium (gibt mit Eisenoxydulsalzen unlösliches Berlinerblau, mit Eisen-Oxydsalzen aber eine lösliche Verbindung, welche sich auswaschen lässt).	Blau.	Cyanotypie (gibt nach einer Zeichnung weisse Linien auf blauem Grunde).
desgl.	desgl.	Ferrocyankalium (gibt mit Eisenoxydsalzen einen blauen, mit Eisenoxydulsalzen einen weissen Niederschlag.	Blau.	Cyanotypie oder Pellet's Lichtpausverfahren (gibt nach einer Zeichnung blaue Linien auf weissem Grunde).
Citronens. Eisenoxyd.	Citronens. Eisenoxydul.	Chlorgold (an jenen Stellen des Papieres, wo sich Eisenoxydulsalz gebildet hat, wird metallisches Gold reducirt).	Bräunlich.	Chrysotypie
Oxalsaures Eisenoxyd.	Oxalsaures Eisenoxydul.	Platinchlorür oder Platinchlorid (an jenen Stellen, wo sich Eisenoxydulsalz gebildet hat, wird Platin reducirt).	Schwärzlich.	Platinotypie
Salpeters. Uranoxyd (nebst organ. Substanzen).	Uranoxydulsalz.	Silbernitrat (das Uranoxydulsalz reducirt metallisches Silber).	Schwärzlich.	Wothlytypie etc.
Eisenchlorid und Kupferchlorid.	Kupferchlorür.	Rhodankalium, dann Ferridcyankalium (das Kupferchlorür geht in rothbraunes Ferrocyankupfer über).	Rothbraun.	Obernetter's Copirprocess ohne Silbersalz.

Diese Uebersicht ist weit entfernt, erschöpfend zu sein; allein sie zeigt zur Genüge das Wesen derartiger photographischer Copirprocesse.

(Weitere Einzelheiten siehe unter Capitel XXVI.)

SECHSUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

UEBERSICHT VERSCHIEDENER PHOTOGRAPHISCHER COPIRMETHODEN MITTELS LICHTEMPFINDLICHER EISENVERBINDUNGEN.

Zu photographischen Copirprocessen wurden Eisenverbindungen (besonders das später so häufig verwendete citronensaure Eisenoxyd und Blutlaugensalz) zuerst von Sir John Herschel im Jahre 1842 mit Erfolg versucht und genau beschrieben (s. S. 185); die hiermit begründeten Copirprocesse, besonders aber die Cyanotypie, wurden für das Lichtpausverfahren von hoher Wichtigkeit.

Die ersten Untersuchungen Herschel's über das Verhalten verschiedener Eisenverbindungen gegen das Licht sind in den „Philosophical Transactions" vom Jahre 1842 veröffentlicht. Wir theilen im Nachfolgenden die wichtigsten Stellen mit, weil sie auch für künftige Untersuchungen von Werth sind.

I. Ferridcyankalium.

Tränkt man Papier mit einer Lösung von Ferridcyankalium, so wird es empfindlich gegen Licht. Es wird im Sonnenlichte Berlinerblau erzeugt und nach einer $^1/_2$—1 stündiger Belichtung an der Sonne erhält man eine schöne Copie, welche man mittels Wasser fixiren kann; Zusatz von etwas Natriumsulfat in Waschwasser befestigt das Berlinerblau auf der Faser. (Herschel, i. J. 1842.)

Wird Papier mit Ferridcyankalium getränkt und unter einem Bilde belichtet, so entsteht beim Waschen a) mit Silbernitrat-Lösung eine bräunliche bis röthliche Copie ohne Werth; — b) beim Waschen mit Cobaltnitrat oder Chlorid ein braunrothes Bild, bestehend aus Ferrocyancobalt. — Wird das Papier mit Ferrocyankalium getränkt, so ist es gleichfalls lichtempfindlich und gibt ähnliche Bilder (Burnett's Phot. Notes. 1857. S 160. Kreuzer's Jahrbuch für Phot. 1857. S. 64). — Das schwache blaue Bild, welches man durch Belichten eines bloss mit Ferridcyankalium

getränkten Papieres erhält, wird durch kurzes Eintauchen in eine gesättigte Quecksilberchlorid-Lösung intensiver; man wäscht, giesst eine mässig erwärmte starke Oxalsäurelösung darüber, wäscht mit Wasser und erhält so blaue Lichtbilder (Niepce, Compt. rend. Bd. 48, S. 740. Kreutzer's Zeitschr. f. Photogr. 1861. Bd. III, S. 42). — Diese Reactionen wurden nicht practisch verwendet.

II. Ferrocyankalium.

Ferrocyankalium auf Papier ist viel weniger lichtempfindlich als Ferridcyankalium; es wird im Lichte sehr langsam blau. (Herschel, i. J. 1842.) Es ist für sich allein nicht zu photographischen Processen verwendbar.

III. Ferridcyankalium und Eisenoxydsalze.

Die Intensität der sub 1 erwähnten Wirkung wird erhöht, wenn man etwas Eisenoxydsalz zusetzt; jedoch wird in diesem Falle der weisse Grund des Papieres leicht blau. Mischungen von Ferridcyankalium und Eisenchlorid sind lichtempfindlich. (Herschel, i. J. 1842; s. ferner S. 189).

Nimmt man statt des Eisenchlorids eine Lösung von citronensaurem Eisenoxydammoniak, so erhält man bemerkenswerthe photographische Erscheinungen. Im Lichte bildet sich rasch eine Blaufärbung von Berlinerblau. (Herschel.)

Diese Reaction beruht in erster Linie auf der Reduction des Eisenoxydsalzes im Lichte zu Eisenoxydulsalz, welches mit dem vorhandenen Ferridcyankalium Berlinerblau gibt. Darauf gründete Herschel die Cyanotypie (s. diese).

Copien auf citronensaurem Eisen-Papier sind wenig sichtbar; sie wurden deshalb als Zauberphotographien mit einer separaten Lösung von rothem Blutlaugensalz, worin das Bild blau hervortritt, im Jahre 1866 von Hughes in England verkauft. (Phot. Mitth. 1866. 3, 78.)

IV. Citronensaures oder weinsaures Eisenoxyd. — Behandlung der Bilder mit Ferridcyankalium.

Wird Papier bloss mit einer Lösung von citronensaurem Eisenoxydammoniak getränkt, so wird es hellgelb; in Sonnenlicht wird es ockerfarbig und selbst grau. Aber selbst nach sehr kurzer Belichtung, wenn die Wirkung noch gar nicht sichtbar ist, erhält man durch Bestreichen mit einer Lösung von Ferridcyankalium auf den belichteten Theilen einen blauen Niederschlag von Berlinerblau; das Eisensalz wird also an diesen Stellen in Oxydul verwandelt. (Herschel, i. J. 1842.) Das unveränderte Eisenoxydsalz bläut sich nicht mit dem Ferridcyankalium.

Die Reaction unter dem Einflusse des Lichtes ist in diesem Falle dieselbe, wie bei dem Gemische des citronensauren Eisenoxyds mit

Ferridcyankalium, nur wird die Bläuung durch eine separate Manipulation hervorgebracht.

Selbstverständlich entsteht eine negative Copie, d. h. eine Zeichnung mit weissen Linien auf blauem Grunde. (Vergl. unten bei Cyanotypie.)

Im Jahre 1879 beschrieb Poitevin[1]) eine besondere Art der Präparation der empfindlichen Papiere mit citronensaurem Eisenoxyd. Er bestrich Papier mit concentriter Eisenchloridlösung (1:8), trocknete in Dunklen und tauchte die Blätter in Ammoniak, wodurch Eisenoxyd am Papier ausgeschieden wird; solche Papiere sind nach dem Trocknen sehr haltbar und nicht lichtempfindlich, durch Bestreichen mit einer Lösung von Citronensäure (1:3) und Trocknen im Dunklen werden sie lichtempfindlich. Die Bilder können mit Blutlaugensalz, Silbernitrat, Goldlösung etc. sichtbar gemacht werden, wie bereits Herschel (s. S. 197) angab.

Aehnlich wie das citronensaure Eisenoxyd und seine Doppelsalze verhält sich das weinsaure Eisenoxydammoniak auf Papier, wie bereits Herschel (1842) angab; auch das weinsaure Eisenoxyd ist für sich lichtempfindlich[2]).

Nach Halleur[3]) sind auch Doppelsalze von oxalsaurem, citronensaurem und weinsaurem Eisenoxyd mit Kali oder Natron, sowie das Eisenalaun (?) anwendbar.

Das mit äpfelsaurem Eisenoxyd getränkte Papier färbt sich im Lichte bräunlich. Der schwache Lichteindruck lässt sich weder mit Chlorgold noch Silbernitrat kräftigen. (Liesegang, Arch. 1865. 1.)

V. Schwefelcyankalium und Eisenoxydsalze.

Wird Schwefelcyankalium mit dem citronensauren oder weinsauren Eisenoxydammoniak gemischt, so entsteht nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure eine eigenthümliche rothe Färbung. Die Mischung auf Papier aufgetragen, wird im Dunklen von selbst weiss. Setzt man mehr Säure zu, so bleibt das Papier gefärbt und gibt im Lichte Abdrücke, die, wie beim Guajacharz, deutlicher auf der Rückseite als der rechten Seite des Papieres erscheinen. Die Abdrücke sind matt und nicht haltbar. (Herschel, 1842.)

VI. Citronensaures Eisenoxyd gemischt mit gelbem Blutlaugensalz.

Wenn Papier, welches mit einer Lösung von citronensaurem Eisenoxydammoniak bestrichen, getrocknet und dann mit gelbem Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) getränkt wird, so entsteht bei nachfolgender Belichtung nicht sofort Berlinerblau, sondern das Papier wird

---

1) Bull. Soc. franç. Phot. 1879. S. 294. Phot. Corresp. 1879. S. 251.

2) Weinsaures Eisenoxyd in Wasser gelöst, scheidet im Sonnenlicht ein krystallinisch gelblich-grünes Pulver ohne Gasentwicklung aus. (Schoras' Bericht der Chem. Gesellsch. 1870. S. 11. Chem. Centralbl. 1870. S. 81.)

3) Halleur, Die Kunst der Photographie. 1853.

rasch purpur-violett und beim Trocknen ganz schwarz. In diesem Zustande ist das Papier (nach Herschel, 1842) sehr lichtempfindlich; es gibt sehr tiefe und scharfe Bilder, die aber im Dunklen der Luft ausgesetzt, wieder schwarz werden. Es ist nicht möglich, diese Bilder zu fixiren. Wenn man sie mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak wäscht, verschwinden sie, kommen aber gleich wieder mit umgekehrtem Licht und Schatten zum Vorschein. Nun sind sie fixirt, und wenn das Ammoniak durch Auswaschen mit Wasser entfernt ist, so wird ihre Farbe reines Berlinerblau, das beim Trocknen viel nachdunkelt. (Herschel, i. J. 1842.)

VII. Behandlung der Lichtbilder auf organischen Eisensalzen mittels Ferrocyankalium.

Wird Papier mit citronensaurem Eisenoxyd oder citronensaurem Eisenoxydammoniak u. dgl. bestrichen und dem Lichte ausgesetzt, so bildet sich bekanntlich im Lichte Eisenoxydulsalz.

Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz) wirkt nun auf Eisensalze folgendermassen: Es gibt mit Eisenoxydsalzen (Ferrisalzen) sofort einen intensiv blauen Niederschlag von Berlinerblau; mit Eisenoxydulsalzen (Ferrosalzen) aber bildet sich ein weisser Niederschlag (sog. Berlinerweiss), welcher sich an der Luft aber ziemlich rasch bläut und allmählich gleichfalls in Berlinerblau übergeht.

Deshalb entsteht beim Behandeln einer Copie auf Eisencitrat-Papier an den nicht vom Lichte getroffenen Stellen ein positives blaues Bild (blaue Linien auf weissem Grunde), während die belichteten Stellen einen weissen Niederschlag enthalten. Leider dunkelt (trotz des Waschens) dieser weisse Niederschlag rasch nach, weshalb niemals der Grund rein weiss bleibt, wenn man nicht besondere Vorsichtsmassregeln ergreift. Herschel hatte diese Beobachtung bereits 1842 unter Anwendung von citronensaurem und weinsaurem Eisenoxyd gemacht.[4])

4) Nach Herschel (1842) verhält sich das citronensaure Eisenoxydammoniak und weinsaure Eisenoxydammoniak (auf Papier aufgetragen) im Lichte ähnlich. Das Sichtbarmachen des schwachen Lichteindruckes kann mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz geschehen. Das ursprüngliche Lichtbild ist schwach negativ sichtbar; sobald das Blutlaugensalz in sehr dünner Lage aufgestrichen wird, verschwindet das negative Bild und langsam erscheint ein violettblaues Positiv auf grünlich gelbem Grund, von grösserer Schärfe und zartem Ton. Wirft man das Bild in Wasser, so geht es sofort in Berlinerblau über und das Bild verliert viel an Schärfe. Besser ist es, wenn man der Blutlaugensalz-Lösung Gummi arabicum zusetzt, dann hat der Niederschlag von Berlinerblau Zeit, sich mit der Papierfaser besser zu verbinden. (Herschel, 1842.)

Erst durch Pellet in Paris wurde die Herstellung positiver Lichtpausen mittels Eisensalzen und Ferrycyankalium bedeutend vervollkommnet, so dass es schöne reine Copien mit blauen Linien auf rein weissem Grunde liefert (s. u.). Dies gelingt nur, wenn man das Papier mit einem Gemische von lichtempfindlichen Eisensalzen mit Gummi arabicum überzieht (nämlich: citronensaures Eisenoxyd, Eisenchlorid und Gummi). Der Gummi hindert nicht nur das Anlegen von dem verunreinigenden Berlinerweiss an die Papierfaser, sondern wirkt auch namentlich in der Weise, dass die nicht belichteten Stellen viel leichter von der Blutlaugensalzlösung durchdrungen werden, als die belichteten[5]), weshalb nur das blaue Bild von Berlinerblau (dort, wo keine Lichtwirkung stattfand und Eisenoxydsalz vorhanden ist) bis zur Papierfaser eindringt und festhaftet, während das Berlinerweiss (dort, wo im Lichte Eisenoxydul entstand) an der Oberfläche der Gummischicht bleibt und durch schwache Säuren völlig entfernt werden kann (das Capitel über Pellet's Gummi-Eisenverfahren s. u.). Der Nutzen des Gummi arabicum bei diesem Process wurde wohl von Pellet zuerst practisch verwerthet, dessen Methode in einem besonderen Capitel beschrieben ist.

Townsend nahm: 10 Theile Eisenchlorid, 5 Theile Citronensäure und Weinsäure und 100 Theile Wasser[6]); Collache[7]): 7—10 Theile Gummi, 2—3 Theile Eisenchlorid von 45 Grad R. und soviel Wasser als auf 100 Theile fehlten. In beiden Fällen wird das Lichtbild, ähnlich wie bei Pellet's Process, mit gelbem Blutlaugensalz entwickelt.

VIII. Behandlung der Lichtbilder auf Eisensalzen mit Chlorgold (Chrysotypie).

Die Umwandlung der Eisenoxydsalze im Lichte zu Oxydul kann auch mittels Chlorgold nachgewiesen werden. Präparirt man Papier mit citronensaurem Eisenoxydammoniak, trocknet, belichtet es und bestreicht es mit (mittels Soda neutralisirter) Chlorgold-Lösung, so erscheint sofort ein intensives Bild von ausserordentlicher Schärfe und Feinheit, in dem sich metallisches Gold durch Reduction nur an jenen Stellen niederschlägt, wo im Lichte ein Eisenoxydulsalz entstanden ist. Man fixirt durch Waschen mit Wasser. Dann trocknet man zwischen Saugpapier und überstreicht es auf beiden Seiten mit schwacher Jodkalium-Lösung. Ist in den Poren des Papieres noch Chlorgold enthalten, so werden die Lichter schmutzigbraun; durch neuerliches Waschen mit

5) Pizzighelli, Anthrakotypie und Cyanotypie. 1881. S. 15.

6) Phot. Mitth. 1879. S. 202; aus Brit. Journ. Phot. 1879. S. 319. Pizzighelli a. a. O. S. 11.

7) Journ. de l'Industrie phot. 1880. S. 100. Pizzighelli a. a. O. S. 12.

Wasser wird das Bild weiss und völlig fixirt. (Herschel, i. J. 1842.) Den Process nannte Herschel: Chrysotypie.

IX. Sichtbarmachen der Lichtbilder auf Eisensalzen mittels Silbernitrat.

Wenn man das Bild auf citronensaurem oder weinsaurem Eisenoxydammoniak mit Silbernitrat behandelt, so entsteht ein kräftiges scharfes Bild binnen einigen Minuten[8]). Es soll mit Fixirnatron-Lösung fixirt werden (Herschel, 1842). Dieser Copirprocess wurde später Argentotypie genannt. Mittels oxalsaurem Eisen sowie Uransalzen entstehen analoge Bilder (s. S. 208).

Im Jahre 1843 theilte Herschel im „Athenaeum" (vom 16. Sept. 1843) ein Copirverfahren mit, worin das Lichtbild mittels Hauch sichtbar gemacht wird.

Ein Gemenge von Eisenweinsäure (spec. Gew. 1,023)[9]) mit Silbernitrat-Lösung (spec. Gew. 1,200), ungefähr im Verhältniss 1 : 2, bildet eine blassgelbe Flüssigkeit, welche auf Papiere noch feucht unter einem Kupferstich durch einige Secunden in der Sonne belichtet nach Herschel keinen sichtbaren Eindruck erhält. Im Finstern aber kommt das Bild nach und nach zum Vorschein und wird oft sehr intensiv. Hat man das Papier im Finstern getrocknet, legt es mit einem Kupferstich in den Papierrahmen und setzt es 30 Secunden oder 1 Minute lang den Sonnenstrahlen aus, so wird das Bild durch blosses Anhauchen, oder indem man es in ein Gefäss hängt, auf dessen Boden sich warmes Wasser befindet, bis zur bedeutenden Intensität hervorgerufen. Ebenso entwickelt es sich, wenn man das Papier zwischen feuchte Blätter legt. Lässt man es so lange im Lichte liegen, bis es anfängt schwach sichtbar zu werden, so wird das Bild später im Dunkeln ohne weitere Behandlung viel intensiver (L'institut, 12, 85. Martin's Handb. d. Photogr. 1852. 110).

Diese Zersetzung ist dadurch zu erklären, dass im Licht weinsaures Eisenoxydul entsteht, welches allmählich Silber reducirt und so das Bild zur Entwicklung bringt. Feuchtigkeit befördert den Process namhaft.

X. Oxalsaures Eisenoxyd. — Sichtbarmachen damit hergestellter Lichtbilder mittels Silbernitrat oder Blutlaugensalz etc.

Die Lichtempfindlichkeit der wässerigen Lösung von oxalsaurem Eisenoxyd hatte Döbereiner im Jahre 1831 beobachtet[10]), welcher die im Lichte bewirkte Reduction zu oxalsaurem Eisenoxydul unter

---

8) Im Lichte entsteht aus Eisenoxydsalz Eisenoxydulsalz, welches aus Silbersalzen metallisches Silber ausscheidet.

9) Die Eisenweinsäure (richtiger weinsaures Eisenoxydul oder Oxyd) wird nach Herschel bereitet, indem man eisenweinsaures Ammoniak (richtiger weinsaures Eisenoxyd-Ammoniak) mit Bleizucker fällt und den Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. (Viel besser wirkt eine ganz gewöhnliche Lösung von weinsaurem Eisenoxyd. Anm. d. Verf.)

10) Schweigger's Journal. Bd. 62, S. 90.

Kohlensäure-Entwickelung bekannt gab. Auch Suckow[11]) u. A.[12]) bestätigten dies.

Robert Hunt theilt zuerst im Jahre 1844 mit[13]), dass das oxalsaure Eisenoxyd an Stelle des von Herschel angewendeten Salzes zu photographischen Processen auf Papier verwendet werden könne. Er sagt, dass das Ferridoxalat mit etwas überschüssiger Oxalsäure das Papier lichtempfindlich mache und dass (nach Herschel's Vorgang) Waschen mit Silbernitratlösung ein schwaches Bild erzeuge. Wird Papier mit Ferridoxalatlösung, dann mit Ferrocyankaliumlösung gebadet, so entsteht ein blaugefärbtes Papier, welches sehr lichtempfindlich ist und in der Sonne die Farbe rasch verändert. Wäscht man es nach der Belichtung mit Silbernitrat, Quecksilberchlorid oder Goldchloridlösung, so entsteht ein intensiveres blaues Bild, welches durch Waschen mit Ferrocyankaliumlösung oder Jodkalium haltbarer wird (Hunt).

Auch Draper theilte mit, dass man das im Lichte auf mit oxalsaurem Eisenoxyd getränktem Papier entstandene Bild mit einer schwachen (0,4 proc.) Silbernitratlösung entwickeln kann, wobei an den belichteten Stellen durch Vermittelung des dort befindlichen oxalsauren Eisenoxyduls dunkles metallisches Silber reducirt wird. (Phil. Magaz. 1857. Bd. 51, S. 163. Dingler, Bd. 146, S. 31. Kreutzer, Jahrb. d. Phot. 1857. S. 281.)

Phipson theilte im October 1861 ein Copirverfahren mit oxalsaurem Eisenoxyd mit (im „Moniteur de la Photographie") [14]), bei welchem er Papier auf einer concentrirten Lösung von oxalsaurem Eisenoxyd nebst etwas oxalsauren Ammoniak schwimmen liess, nach dem Trocknen 10—20 Minuten unter einem Negativ belichtet, und in destillirtem Wasser gut auswusch; es bleibt ein schwaches gelbes Bild, das aus oxalsaurem Eisenoxydul besteht, zurück. Er kräftigte dasselbe, indem er es in eine (mit ein wenig Ammoniak versetzte) Lösung von Kaliumhypermanganat eintauchte, wodurch das Bild braun und kräftig wird. (Es bildet sich durch Wechselzersetzung rothbraunes Eisenoxyd und dunkelbraunes Manganoxyd.) Die Copien sind von hübschem Ton, zart und haltbar (durch schliessliches Behandeln mit Gerbstoff, Gallussäure u. dergl. können die Bilder schwärzlich gemacht werden).

Reynolds[15]) machte 1861 folgende Mittheilungen: Exponirt man ein mit oxalsaurem Eisenoxyd getränktes Papier dem Lichte, wäscht

11) Suckow, Ueber die chemischen Wirkungen des Lichtes. 1837. S. 27.

12) Namentlich Draper (Dingler's Journ. Bd. 146, S. 29), Reynolds u. A. studirten diese photochemische Reaction. Ueber die damit hergestellten Photometer s. Bd. I, S. 22 und 162.

13) Hunt, Researches on Light 1844. S. 147.

14) Phot. Archiv 1862. S. 77.

15) Brit. Journ. Phot. 1861. Bd. 9. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 186.

dann die Copie und behandelt sie mit Ferridcyankalium, Silberoxydammoniak etc., so entsteht ein mangelhaftes Bild, weil das im Lichte entstandene oxalsaure Eisenoxydul im oxalsauren Eisenoxyd beträchtlich löslich ist und deshalb durch das Wasser entfernt wird. Da das oxalsaure Eisenoxydul in oxalsaurem Eisenoxydammoniak nur in geringer Menge löslich ist, so wird der Fehler beseitigt, wenn man oxalsaures Eisenoxydammoniak verwendet oder auch das oxalsaure Eisenoxyd-Papier in einer oxalsauren Ammoniaklösung wäscht. Das Ferridoxalat-Papier gestattet in kürzerer Zeit die Herstellung von Copien als Chlorsilber-Papier. Das Spectrum wirkt darauf ähnlich, wie auf Chlorsilber-Papier.

Borlinetto[16]) machte Papier mit einer Mischung von oxalsaurem und citronensaurem Eisenoxyd empfindlich und machte das schwache Lichtbild durch Bestreichen mit einer alkoholischen Silbernitratlösung (1 : 30) sichtbar; hierauf wird mit Wasser gewaschen und mit Ammoniak fixirt. Er erhielt auf der Ausstellung in Florenz dafür eine Medaille. Ueber Verwendung von oxalsaurem Eisenoxyd in der Photographie s. S. 205; s. auch Capitel Platinotypie.

XI. Citronensaures Eisenoxyd und Kaliumbichromat.

Wird ein mit citronensaurem Eisenoxydammoniak präparirtes Papier belichtet, dann mit Kaliumbichromat bestrichen, so wird das Bichromat an dem belichteten Theile gerade so desoxydirt, wie wenn man es der Sonne ausgesetzt hätte. (Herschel, 1842.)

XII. Eisenjodid und chromsaures Eisen.

Jodeisen auf Papier fand Hunt wenig lichtempfindlich. Dagegen gibt chromsaures Eisen auf Glas oder Papier eine empfindliche Schicht; behandelt man ein darauf hergestelltes Lichtbild mit Silbernitrat, so bildet sich Silberchromat nur an den einen Stellen, nicht aber an den anderen. (Hunt, Researches on light. 1844.)

XIII. Bilder mittels citronensaurem oder weinsaurem Eisenoxyd und Quecksilbersalzen (Amphityp-Process).

Wird Papier mit einem Gemisch von citronensaurem Eisenoxydammoniak und Ferridcyankalium getränkt, getrocknet und darauf ein Bild copirt und gewaschen, so verschwindet dieses sofort, wenn man salpetersaures Quecksilberoxydul einwirken lässt; man wäscht dann

16) Phot. Archiv 1864. S. 85.

gut aus. Will man das Bild wieder sichtbar machen, so braucht man es nur stark zu erwärmen, indem man etwa mit einem warmen Plätteisen darüber fährt; es erscheint mit brauner Farbe und verschwindet nach dem Erkalten wieder. Es kann dann immer wieder durch Erwärmen sichtbar gemacht werden. Manchmal jedoch verschwindet das Bild erst nach einigen Wochen. (Herschel, 1842.)

Ein ähnliches Verfahren ist das Amphityp-Verfahren, welches Herschel im Jahre 1844 während der Versammlung der British Association mittheilte.

Herschel's Amphityp-Process hat niemals zu einem in der Praxis ausführbaren Verfahren gedient, da er hierzu nicht genug studirt und vervollkommnet wurde; er ist aber von photochemischem Gesichtspunkte sehr interessant. Das empfindliche Papier kann entweder mit eisenweinsaurem oder eisencitronensaurem Quecksilberoxydul oder Oxyd oder auch Bleioxyd bereitet werden, wozu man sich einer Milch dieser Salze bedient; man kann auch durch aufeinanderfolgendes Auftragen der salpetersauren Salze diese respectiven Metalloxyde (jedes für sich oder vermischt) auf Papier bringen, indem man mit Lösungen von eisenweinsaurem oder citronensaurem Ammoniak (weinsaurem und citronensaurem Eisenoxyd-Ammon) abwechselt, wobei die Lösungen der letzteren zuletzt und in mehr oder weniger grossem Ueberschuss aufgetragen werden. Das so zubereitete Papier wird getrocknet und liefert je nach der Intensität des Lichtes, nach einer halben Stunde oder erst nach 5—6 Stunden ein negatives Bild, welches entweder nur blass und schwach oder von Fülle und wundervollem Reichthum (sowohl hinsichtlich des Colorits als des Details) und von prächtig sammetbrauner Farbe ist. Die ganz satten Bilder entstehen ohne Blei niemals, sei dieses nun unter den angewandten Ingredienzien oder im Papiere selbst.

In diesem Zustande sind die Bilder noch nicht permanent; sie verlöschen sogar im Dunkeln, wenn auch in verschiedener Schnelligkeit; einige schon (vorzüglich, wenn freie Wein- oder Citronensäure vorhanden ist) in ein paar Tagen, während andere ohne eine Veränderung zu erleiden, sich Wochen lang erhalten und sogar Jahre erfordern, um ganz zu verschwinden.

Die verschwundenen Bilder können wieder belebt werden, wobei jedoch ihr negativer Charakter in einen positiven und ihre Farbe von Braun in Schwarz verwandelt wird. — Man bereitet ein Bad von salpetersaurem Quecksilberoxyd in viel Wasser, lässt das basisch salpetersaure Salz absetzen und taucht das Amphityp so lange ein, bis jede Bildspur verschwunden ist; oft erscheint jetzt ein schwaches positives Bild von lebhaft gelber Farbe auf dem blassgelben Papiergrund. In der Kälte dauert der Process oft mehrere Wochen, in der Wärme mit demselben Erfolge nur mehrere Stunden. Das in heissem Wasser gewaschene Bild wird getrocknet und mit einem heissen Eisen, welches in einem solchen Grade erhitzt ist, dass das Papier nicht beschädigt wird, gebügelt; man kann bei dieser Operation ein zartes Papier über das Bild decken.

Wenn die Operation gelingt, besitzt man ein vollkommen ausentwickeltes schwarzes Bild. Auch wenn das Bild fleckig und anscheinend verdorben ist, so verschwinden beim Aufbewahren zwischen den Blättern eines Buches (besonders an einem feuchten Orte) diese Flecken allmählich, das Bild arbeitet sich selbst heraus, indem es beständig an Reinheit und Klarheit zunimmt, bis es zuletzt ganz das Ansehen eines Kupferdruckes annimmt.

Besonders schöne Bilder erhielt Herschel, als er das Papier zuvor mit gewissen Harnsäurepräparaten gewaschen hatte; die Harnsäure soll eines der merkwürdigsten und wichtigsten photographischen Elemente abgeben.

Die Intensität des ursprünglich negativen Bildes gibt keinen Massstab für die, des zu erwartenden positiven Bildes ab.

Diese Methode, je nach den aufeinanderfolgenden Operationen ein negatives oder positives Bild einzig und allein durch die Wirkung des Lichtes zu erzeugen, nannte Herschel Amphityp. (Dingler, Bd. 95, S. 136. Technologiste. 1845. S. 162.)

Ein Gemenge von citronensaurem Eisenoxydammoniak mit Quecksilberchloridlösung dient nach Uhlenhuth (Anweisung zur Daguerreotypie. 1845. S. 60) zur Erzeugung von Cyanotyp-Papier. Dieses wird nach dem Trocknen belichtet, mit einer gummihaltigen Lösung von Blutlaugensalz bestrichen und im Dunkeln getrocknet; man erhält so eine sehr beständige schöne Zeichnung, deren Färbung sich vom Purpur zum Grünblau abstuft. Ob und inwiefern bei dieser Methode, welche auf der Bildung von Berlinerblau mit dem im Lichte reducirten Eisenoxydul beruht, das Quecksilberchlorid wirksam ist, wurde nicht angegeben.

Mit einem Gemenge von citronensaurer Eisenoxydammoniaklösung (1 : 11) mit gleichem Volumen kalt gesättigter Quecksilberchloridlösung wird Papier getränkt, wobei es gelblich (nicht bläulich!) werden soll. Man exponirt im Copirrahmen bis ein schwaches aber vollkommen sichtbares Bild erscheint. Hierauf überstreicht man es mittels eines Pinsels mit einer starken Cyankaliumlösung, zu welcher man soviel Gummi arabicum gesetzt hat, dass die Lösung leicht und gerade fliesst. Das Bild erscheint augenblicklich und verträgt das Licht. Je älter es wird, desto mehr gewinnt es an Schönheit, und Theile, die zuerst kaum zu sehen waren, treten mit grosser Intensität hervor (Halleur[17]).

XIV. Eisenchlorid mit Oxalsäure, Citronensäure etc.

Eisenchlorid auf Papier ist wenig lichtempfindlich; es wird aber durch Zusatz von Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure etc. sehr empfindlich und wird im Lichte zu Eisenchlorür reducirt, welches sich mit den organischen Säuren partiell in organische Eisenoxydulsalze umsetzt; das Verhalten solcher Lichtbilder ist dann ähnlich jenen von citronensaurem oder oxalsaurem Eisenoxyd, jedoch bewirkt die Gegenwart der vielen freien Säure häufig Nebenreactionen.

Draper beobachtete 1857 genau die starke Lichtempfindlichkeit eines Gemisches von Eisenchlorid mit Oxalsäure[18]), welche besonders zu photometrischen Zwecken ausgenützt wurde (s. Bd. I, S. 165); jedoch werden solche Gemische auch zu photographischen Zwecken für Papierbilder verwendet (s. S. 228).

Mischungen von Eisenchlorid mit organischen Säuren wurden später besonders von Pellet zur Herstellung der nach ihm benannten Lichtpausen benutzt (s. S. 228).

---

17) Halleur, Kunst-Phot. 1853. S. 84.

18) Philosoph. Magaz. Sept. 1857.

XV. Veränderung des Verhaltens gegen Feuchtigkeit beim Belichten von Eisenoxydsalzen.

Eine merkwürdige photochemische Reaction von Eisensalzen wurde von Henri Garnier und Alphons Salmon (de Chartres) im Jahre 1858 entdeckt. Dieselben beobachteten, dass das citronensaure Eisenoxyd im Lichte seine Löslichkeit und hygroscopischen Eigenschaften ändert[19]).

Daraufhin gründeten die Genannten das erste Einstaubverfahren, mittels welchen sie Copien herstellten und in der Pariser photographischen Gesellschaft sowohl Papier- als Glasbilder dieser Art ausstellten; sie nannten das Verfahren „Procédé au charbon". — Sie theilten mit, dass das citronensaure Eisenoxyd sowohl auf Papier, als auch für sich allein auf Glas oder Metall, lichtempfindlich sei, und dass die vom Lichte getroffenen in Wasser, sowie alkoholhaltigem Wasser oder Glycerin eine geringere Löslichkeit erhalten. Das Papier wurde mit einer concentrirten Lösung dieses Salzes bestrichen (mittels eines Tupfballens), getrocknet, unter einem positiven Bilde belichtet; man sieht dann ein schwaches Bild. Sie trugen nun mittels eines Tampons Kienruss oder ein anderes gefärbtes trockenes Pulver oder Metallsalze auf, welche nur an den nicht belichteten Stellen, die klebrig bleiben, haften; durch Hauchen unterstützten sie den Process. Fixirt wurde das Bild durch Waschen mit Wasser, wobei das Eisensalz sich auflöste und das Einstaubpulver am Papiere haften blieb. (Diese Methode der Fixation war unvollkommen, weil das Pulver theilweise abgeschwemmt wird.) Schliesslich wird mit Gummilösung dieses Kohlebild bedeckt. (Später, im Jahre 1859, gingen Garnier und Salmon von der Verwendung lichtempfindlicher Eisensalze im Einstaubverfahren ab und benutzten als hygroscopische Schicht eine Mischung von Ammoniumbichromat und Zucker.

Poitevin machte im Jahre 1860 die Beobachtung, dass sich eine Mischung von Eisenchlorid und Weinsäure ähnlich verhält[20]).

Ein Gemisch von Eisenchlorid, Weinsäure und Gummi arabicum wird beim Trocknen in Wasser unlöslich, aber beim Belichten löslich oder quillt an. Er beschreibt noch folgende Versuche: Wird eine Glastafel mit einer Mischung von 10 g Eisenchlorid, 100 g Wasser und 4 g Weinsäure überzogen, im Dunkeln getrocknet, unter einem Bilde in der Sonne 5—10 Minuten lang belichtet, so bemerkt man ein sehr schwaches Lichtbild. An feuchter Luft nehmen aber nur die vom

19) Bull. de la Soc. franç. de Phot. 1858. S. 220. (Juliheft.)

20) Bull. Soc. franç. Phot. 1860. S. 147 und 304. Kreutzer's Zeitschr. für Photogr. 1860. Bd. 2, S. 211 und 389. — Er legte solche eingebrannte Emailbilder auf Glas im Jahre 1864 der Pariser Photogr. Gesellschaft vor (Kreutzer's Zeitschr. f. Photogr. 1864. Bd. 7, S. 92).

Licht getroffenen Stellen Feuchtigkeit an, werden klebrig und halten ein aufgestaubtes Farben- oder Emailpulver fest.

Um also ein dauerhaftes transparentes Bild zu erhalten, braucht man nur die nicht insolirten Stellen mit angesäuertem Alkohol zu entfernen, die Platte zu trocknen und zu firnissen. Waren die angewendeten Farbepulver Metalloxyde oder Emaillepulver, so können sie natürlich dem Glase oder Porzellan eingeschmolzen werden.

Das eingestaubte Bild auf Glas kann durch Uebergiessen mit Rohcollodion, Waschen mit angesäuertem Wasser und Auflegen von gelatinirtem Papier abgehoben werden, ohne dass auf der Oberfläche des Glases eine Spur von der Zeichnung bleibt.

In seiner Abhandlung in „Comptes rendus" Bd. 52, S. 94[21]) setzt Poitevin hinzu: „Ich habe auch bemerkt, dass die Mischung von Eisenchlorid mit Weinsäure die Eigenschaft hat, Fette nur auf den Theilen festzuhalten, welche die Einwirkung des Lichtes nicht erhalten haben und fand dadurch ein neues photographisches Copirverfahren mit fetter Tinte und chemischen Aetzen."

Im Jahre 1863 beschrieb Poitevin[22]) das von ihm gefundene Princip genauer und er theilte mit, wie sich dieses Gemenge von Eisensalzen und organischen Substanzen zur Darstellung von Kohlebildern benutzen lasse. Auch hier liegt die Beobachtung zu Grunde, dass Gummi, Albumin, Gelatine etc. durch Eisenchlorid unlöslich gemacht wird, dass aber die unlöslichen Substanzen im Lichte wieder löslich werden.

Er überzieht Papier mit einem Gemenge von Tusche und Gelatine und taucht die getrockneten Blätter in eine Lösung von 10 g Eisenchlorid, 3 g Weinsäure und 100 g Wasser. Nach dem Trocknen ist die Gelatine selbst in kochendem Wasser unlöslich geworden. Man belichtet durch ein Positiv einige Minuten in der Sonne. Dort, wo das Licht gewirkt hat, wird der Ueberzug löslich. Man entwickelt und fixirt in warmem Wasser, behandelt dann mit verdünnter Salzsäure (um die gelbliche Färbung wegzuschaffen), wäscht und trocknet. — Papier, welches mit dem Gemenge von Eisenchlorid und Weinsäure getränkt und belichtet ist, besitzt die Eigenschaft, an allen nicht belichteten Stellen das Caseïn aus seiner Lösung (z. B. Milch) niederzuschlagen. Aehnlich verhielt sich Gelatinelösung. Mischt man der Caseïn- oder Gelatinelösung eine pulverige Farbe bei, so wird diese mit niedergerissen und es fällt ein farbiges Bild an.

---

21) Auch Kreutzer's Zeitschr. f. Photogr. 1861. Bd. 3, S. 125.

22) Repert. de Chimie applique. 1863. S. 114. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 162, S. 302. Kreutzer's Zeitschr. f. Photogr. 1863. Bd. 7, S. 88.

Nach J. B. Obernetter eignet sich das citronensaure Eisenoxyd besser zu Einstaubbildern als die Poitevin'sche Mischung von Eisenchlorid und Weinsäure oder das citronensaure Eisenoxydammoniak. Er beschrieb ein derartiges Einstaubverfahren im Jahre 1864[23]), und empfahl eine Mischung von 100 g Wasser, 5 g citronensaurem Eisenoxyd, 4 g Ochsengalle, 1—3 Tropfen Salpetersäure; Entfärben mit Spodium, Filtriren, Trocknen bei 50 Grad C. Im Jahre 1874 (Phot. Corresp. 1874. S. 77) änderte er dieses Verfahren. Er löste 10 Theile citronensaures Eisenoxyd, 5 Theile Citronensäure, 2 Theile concentrirte Eisenchloridlösung und 100 Theile Wasser durch Aufkochen in einem Glaskolben, filtrirte und übergoss eine Glasplatte damit (der Ueberschuss der Lösung wird abgegossen). Trocknen bei horizontaler Lage in einem Trockenofen (8—10 Minuten); Belichtung in der Sonne 8—10 Minuten, im Schatten eine Stunde. Einstauben mit Graphit oder Eisenoxyd mittels Pinsels, er übergiesst mit Collodion und verfährt genau so wie bei dem auf S. 253 beschriebenen Einstaubverfahren mit Chromsalzen angegeben ist. Das Einstaubverfahren mit Eisensalzen soll leichter gelingen, als mit Chromsalzen. Man kann auf diese Weise gut und billig Glasstereoscopen herstellen, sowie Negative vervielfältigen[24]).

Tränkt man Eiweiss-Papier mit concentrirter Lösung von citronensaurem Eisenoxydammoniak, so wird beim Belichten des trockenen Papieres das Albumin unlöslich und stösst das Wasser ab. Auflösung von oxalsaurem Eisenoxyd löst das Albumin auf. (Liesegang, Phot. Archiv 1865. S. 2).

Im Jahre 1878 kam Poitevin nochmals auf seine Versuche zurück und hob hervor, dass Gemische von Eisenchlorid, Weinsäure und Gelatine nach dem Trocknen unlöslich sind und im Lichte, im selben Masse als sich Eisenchlorür bildet, löslich würden. Die vom Lichte getroffenen Stellen stossen Druckerschwärze ab und die nicht belichteten nehmen sie an. Die unlösliche Gelatine wird nicht nur durch Licht, sondern auch durch Behandlung mit schwacher Säure löslich.

Darauf gründete Poitevin ein Verfahren zur Herstellung von photographischen Umdruckpapier für Photolithographie, Zinkographie etc.

Er taucht gelatinirtes Papier in eine Lösung von 3 Theilen Weinsäure, 10 Theilen Eisenchlorid und 100 Theilen Wasser und hängt es nach einigen Minuten zum Trocknen auf. Hierauf belichtet man es in einem Copirrahmen unter einem Negative und behandelt es dann im Dunkeln mit heissem Wasser, wodurch an den vom Lichte getroffenen

23) Bollmann's Monatshefte für Chemie. 1864. S. 52.

24) S. auch Martin's „Handb. d. Emailphotogr. (2. Aufl. Weimar. 1872. S. 237.)

Stellen die Gelatine gänzlich fortgewaschen wird. Man lässt trocknen, schwärzt mit Druckerschwärze ein, wodurch es gleichmässig schwarz wird. Darauf legt man es in Wasser, welches mit Salzsäure schwach angesäuert ist, wodurch die Gelatine löslich wird und dann in heisses Wasser, welches die Gelatine auflöst, wodurch diese nebst der auf ihr haftenden Schwärze von dem Papier entfernt wird, während die Schwärze, welche auf dem schon vorher blossgelegten Papiere haftet, sitzen bleibt und so die Linien der Zeichnung bildet, welche auf Stein etc. umgedruckt werden kann. (Bull. Soc. franç. 1878. Phot. Mitth. 1878. Bd. 15, S. 66.)

Monckhoven beschrieb (1878) ein modificirtes Pigmentverfahren mittels Eisensalzen. Gewöhnliches „Pigment-Papier" (Papier, welches mit einer Schicht von Gelatine und Tusche etc. überzogen ist) wird in eine Lösung von citronensaurem Eisenoxydammoniak (1 : 10) getaucht, getrocknet, unter einem Bilde belichtet, unter Wasser auf eine Glasplatte in der beim Pigmentverfahren üblichen Weise (s. im nächsten Hefte) gepresst. Entwickelung mit warmem Wasser gibt kein Bild. Wird jedoch das Papier (anstatt in warmes Wasser) in eine Lösung von Kaliumbichromat getaucht und dann unmittelbar auf die Glasplatte gebracht, so entsteht ein Bild. Statt des Bichromates kann Quecksilberchlorid benutzt werden. Wird eine Tanninlösung benutzt, so zeigt sich eine verkehrte Wirkung und man erhält ein Negativ. Die Halbtöne sollen bei diesem Verfahren schwer erhältlich sein. Auch andere Salze von Metallen, welche mehrere Oxydationsstufen haben, sollen verwendbar sein[25]).

XVI. Ferrooxalat in der Photolithographie.

Oxalsaures Eisenoxyd wurde von Halleur 1853 zur Photolithographie benutzt.

Oxalsaures Eisenoxyd, in neutraler Lösung wiederholt auf einen lithographischen Stein aufgetragen, verändert sich im Dunkeln nicht. Unter einem Bilde noch etwas feucht dem Lichte ausgesetzt, zeigt sich ein bräunliches Bild. Durch Uebergiessen mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon tritt es kräftiger hervor; man wäscht dann ab und übergiesst den Stein mit stark verdünnter Oxalsäure, um ihn zu ätzen. Alsdann können nach der gewöhnlichen Methode lithographische Drucke gemacht werden. (Dingler, 1853. Bd. 129, S. 281. Halleur's Kunst d. Photogr. 1853. S. 104.)

25) Phot. Corresp. 1878. S. 137.

SIEBENUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

UEBERSICHT VERSCHIEDENER PHOTOGRAPHISCHER COPIRMETHODEN MITTELS LICHTEMPFINDLICHER URANVERBINDUNGEN.

Die erste Beobachtung der Lichtempfindlichkeit von Uranverbindungen machte Gehlen im Jahre 1804, welcher mittheilte, dass eine ätherische Lösung von Uranchlorid in der Sonne schon nach einigen Secunden verändert wird. Zuerst wird sie trübe und grünlich, hernach scheidet sich ein dunkelgrüner Niederschlag ab, der sich in einigen Wochen auf dem Boden und Wänden des Glases ausscheidet. Sie wird entfärbt und scheidet alles Uran als Chlorür aus, welches in Aether unlöslich ist; die Lösung nimmt dabei eine saure Reaction an (Gehlen, 1804. Dessen Journal Bd. 3, S. 566).

Später wurde die Veränderung verschiedener anderer Uransalze in ihren Lösungen im Lichte beobachtet[1]) (vergl. ferner Bd. I, S. 22) und zwar wurde besonders das Urannitrat, gemischt mit organischen Substanzen[2]), sowie das oxalsaure Uranoxyd[3]) und dessen Doppelsalze ver-

1) Bei der Zersetzung der Uranoxydsalze durch das Licht, welche in einer Desoxydation besteht, ist nach Bolton (Silliman J. (2) Bd. 48, S. 206. Fortschr. Phys. 1869. S. 408) die Mitwirkung organischer Substanzen (Alkohol, Aether, Glycerin, Cellulose oder organische Säuren) erforderlich. Versuche, statt des Sonnenlichtes durch Magnesium oder Wärme jene Desoxydation zu erreichen, waren erfolglos. Die Lösung des schwefelsauren Uranoxydes in schwachem Weingeist, setzt schwefelsaures Uranoxydul im Sonnenlichte unter völliger Entfärbung und Entwickelung eines Geruches nach Aldehyd ab (Ebelmen, N. Ann. Chim. Phys. Bd. 5, S. 189. J. pract. Chem. Bd. 27, S. 385.)

2) Lösung von Urannitrat in Alkohol, sowie wässerige Lösungen dieses Salzes gemischt mit Oxalsäure etc. sind lichtempfindlich und bilden in Uranoxydul Salze.

3) Die Lösung dieses Salzes scheidet im Sonnenlicht unlösliches oxalsaures Uranoxydul aus.

wendet, und zur Construction von Photometern vorgeschlagen[4]). Ohne Zweifel eignen sich ähnlich wie bei den Eisensalzen, auch citronensaures, weinsaures Uranoxyd u. dergl. zu photographischen Copirprocessen.

Der Verlauf der photochemischen Zersetzung der Uranverbindungen ist im Allgemeinen analog wie bei den Eisenverbindungen (s. S. 183), d. h. es findet im Lichte eine Reduction der Uranverbindung zu Uranoxydul statt.

Die Beobachtung, dass organische Uranoxydsalze oder Urannitrat auf Papier sich im Lichte zersetzen und zum photographischen Copirprocess sich eignen, machte Burnett 1857 (Phot. Notes. 1857. S. 97. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 64). Er erkannte auch, dass hierbei das Uranoxyd zu Oxydul reducirt wird und beschrieb die Anwendung dieses Processes im photographischen Process.

Er führt an: Papier, mit salpetersaurem, weinsaurem oder citronensaurem Uranoxyd getränkt, hält sich nach dem Trocknen im Finstern sehr gut. Im Lichte tritt eine Reduction ein. Man kann das nicht oder schwach sichtbare Lichtbild auf verschiedene Weise sichtbar machen (entwickeln).

1. Durch Schwimmen auf starker Ferridcyankaliumlösung, mit welcher nur das Uranoxydul, nicht aber das Oxyd einen Niederschlag gibt. Es entsteht ein chokoladebraunes Bild.
2. Durch Silbernitrat- oder ammoniakalische Silbernitratlösung[5]), wodurch ein schwarzes Bild entsteht, das man mit unterschwefligsaurem Natron fixirt. Durch Fixiren mit Ammoniak wird der Ton mehr grau. Ein Gemisch von Silbernitrat und Eisenvitriol erlaubt die Abkürzung der Belichtung des Uran-Papieres.
3. Durch Goldchlorid.

Burnett gab auch noch an, dass dies Uranverfahren (wahrscheinlich hatte er weinsaures Uran im Auge) viel lichtempfindlicher, als das gewöhnliche Chlorsilber-Copirverfahren ist.

Er untersuchte übrigens auch das Uranchlorid und Fluorid, das oxalsaure, ameisen-, benzoë-, bernstein-, essigsaure und citronensaure Uranoxyd und fand alle, besonders das letztere zur Photographie auf Papier tauglich. (Phot. Notes. 1857. S. 97. Kreutzer, Jahresbericht 1857. S. 64.)

---

4) Ein Photometer mit Urannitrat und Oxalsäure gab Niepce im Jahre 1859 an; Monckhoven benutzte gelöstes oxalsaures Uranoxydammoniak (s. Bd. I, S. 163).

5) Zusatz von Alkohol zur Silberlösung soll günstig sein, z. B. 5—10 Theile Silbernitrat, 10 Theile Alkohol und 100 Theile Wasser. Schliesslich kann man in einem Goldbade tonen (Bollmann, Handbuch d. Photogr. 1862. S. 118).

Das essigsaure, äpfelsaure, citronensaure und weinsaure Uranoxyd auf Papier bräunt sich im Lichte rasch.

Weniger rasch das bernsteinsaure, milchsaure, aconitsaure und anissaure Salz; das oxalsaure Uranoxydammoniak bräunt sich fast gar nicht im Lichte.

Bestreicht man das mit aconitsaurem Uranoxyd präparirte Papier, so nach dem Belichten mit Chlorgold, so wird das Bild metallisch goldglänzend, nicht blauschwarz wie bei den übrigen Uransalzen.

Das Chloruran ist etwa ebenso empfindlich, wie das Urannitrat; das uransaure Ammoniak wird nur langsam durch das Licht gebräunt (Liesegang, Phot. Archiv 1865. S. 1).

Im Jahre 1858, 1859 und den folgenden Jahren veröffentlichte Niepce de Saint-Victor wiederholt die Resultate seiner Versuche über die Lichtempfindlichlichkeit der Uransalze und Verwendbarkeit derselben zu photographischen Copirprocessen.

Salpetersaures Uranoxyd verwandelt sich bei der Gegenwart von organischen Substanzen unter dem Einflusse des Lichtes in Oxydulsalz. Wird Papier mit Urannitrat imprägnirt und dann ungefähr $^1/_4$ Stunde dem directen Sonnenlichte exponirt, so färben sich die vom Lichte getroffenen Stellen unter dem Einflusse einer schwachen Silbernitratlösung intensiv braun, indem das Uranoxydulsalz Silber- und Goldsalze reducirt. Niepce de Saint-Victor gründete 1858 darauf ein photographisches Verfahren (Compt. Rendus Bd. 46, S. 448, 449; Bd. 47, S. 866, 1002. Dingler's Journ. Bd. 148, S. 126; Bd. 151, S. 130, 435. Fortschr. Phys. 1858. S. 282).

Das Urannitrat, welches mit einer löslichen organischen Substanz im Lichte die Eigenschaft Silber- und Goldsalze zu reduciren erhält, behält diese Eigenschaft, wenn man es in einem luftdicht verschlossenen Gefässe aufbewahrt. Die unter dem Einfluss des Lichtes zuerst annehmende Reduction erreicht jedoch ein Maximum, nimmt dann nach und nach ab und verschwindet endlich ganz. (Allmähliche Erschöpfung der Lösung.) Die Lösung färbt sich unter dem Einflusse des Lichtes grau oder violett, je nachdem sie sauer oder neutral ist, wird allmählich trübe und setzt einen Niederschlag ab, der sich beim Schütteln oder längeren Stehen wieder auflöst. (Niepce de St.-Victor. Compt. Rendus. Bd. 49, S. 815. Dingler's Journ. Bd. 156, S. 456. Fortschr. Phys. 1859. S. 259.) Im Jahre 1860 gab er noch genauere Vorschriften.

Poitevin fand nämlich 1860, dass Lichtbilder auf Papier, welches mit Eisenchlorid und Urannitrat oder anderen Substanzen (s. u.) getränkt war, durch Behandlung mit Tannin, Gallus- oder Pyrogallussäure schwarz sichtbar machen können, indem nur das vom Lichte nicht getrof-

fene Eisenoxydsalz schwarzes gerbsaures Eisen (Tinte) bildet, nicht aber das im Lichte entstandene Eisenoxydulsalz (s. S. 238).

Wird Urannitrat-Papier belichtet und auf Silbernitrat-Papier gelegt, so wird letzteres reducirt, weil sich Oxydulsalz gebildet hat. — Nach einigen Tagen verschwindet diese Wirkung (infolge der Oxydation des Oxyduls). Dieses Phänomen hat man (wohl irrthümlich) als Bindung des Lichtes und allmähliche Ausstrahlung der leuchtenden Materie betrachtet[6]).

I. Herstellung von photographischen Copien mittels Uranverbindungen auf Papier.

Die vorhin beschriebenen photochemischen Reactionen der Uransalze wurden zuerst (1857) von Burnett (s. S. 207), und später (1860) besonders von Niepce[7]) zu brauchbaren Copirprocessen ausgearbeitet.

Ein Papier, welches mit einer 20proc. Lösung von salpetersaurem Uranoxyd getränkt ist und hinreichend lange hinter einem Negative exponirt wird, reducirt die Gold-, Silber- und Quecksilbersalze, so dass also das Bild von dem betreffenden Metalle gebildet wird.

Einfaches Waschen genügt, um ein solches Bild zu fixiren.

Man kann übrigens auch Bilder erhalten, wenn man z. B. gleiche Gewichtstheile salpetersaures Uranoxyd und Silbernitrat mischt, dieselben mit dem fünf- oder sechsfachen Gewichte Wasser auflöst, das Papier auf dieser Lösung schwimmen lässt und nach dem Trocknen hinter einem Negative belichtet.

Das salpetersaure Uranoxyd, welches zum Oxydul reducirt wird, macht zugleich das Silber des Silbernitrats frei und bildet so das Bild. Doch genügt hier nicht mehr einfaches Waschen zum Fixiren, weil das Papier häufig organische Stoffe enthält, welche sich mit dem Silbernitrate verbinden können. Man thut also besser, zum unterschwefligsauren Natron zu greifen.

Hier folgen noch einige Methoden zur Herstellung monochromer Bilder, welche in gewissen Fällen von Werth sein können:

Niepce gab folgende Vorschriften: Man tränkt das Papier mit einer Lösung von einem Theile Urannitrat in 5 Theilen Wasser durch 15 Minuten und trocknet über einem Feuer (das Papier ist mehrere Tage haltbar). Belichtung im Schatten: 1 bis 2 Stunden, in der Sonne 8—10 Minuten. Hierauf wird es in Wasser von 50—60 Grad C. durch einige Secunden getaucht: 1) Rothe Bilder erhält man, wenn das Papier hierauf in eine 2proc. Lösung von Ferridcyankalium getaucht und dann gewaschen

6) Phot. Archiv 1863. S. 88.

7) Compt. rend. Bd. 48, S. 740. Kreutzer's Zeitschr. f. Photogr. 1861. Bd. 3, S. 43. Nach Niepce a. a. O.

wird[8]). Es kann dem rothen Bilde durch Baden in Kobaltnitratlösung eine 2) grüne Farbe ertheilt werden, welche man durch Eintauchen in eine Lösung von 4 Theilen Eisenvitriol, 4 Theilen Schwefelsäure und 100 Theilen Wasser durch einige Secunden fixirt. — 3) Durch Baden des belichteten und gewaschenen Uran-Papieres in einer $^1/_2$ proc. Goldchloridlösung erscheint ein violettes Bild.

Bollmann[9]) beschrieb genauer, wie man die Bilder auf Urannitrat-Papier mit Silbernitrat, Goldchlorid etc. sichtbar machen kann. Er bemerkt, dass es vortheilhaft sei, die belichteten Papiere mit verdünntem Alkohol oder wasserhaltigem Aether zu behandeln, bevor man mit Goldlösungen entwickelt. Bollmann gibt an, dass das Uran-Papier empfindlicher wird und andere Farbentöne gibt, wenn man es zuerst mit Urannitrat (1 : 5) und nach dem Trocknen mit concentrirter Quecksilberchloridlösung, oder Chlorgold (1 : 500), oder Silbernitrat (1 : 10), Platinchlorid (1 : 500) oder Wismuthnitrat behandelt und belichtet; es entsteht schon im Copirrahmen ein mehr oder weniger deutliches Bild, welches in derselben Weise wie oben angegeben hervorgerufen wird.

Boivin beschreibt folgende Methode[10]). Auf einem Gemenge von salpetersaurem Uranoxyd (20 g) und Weinsäure (3 g) gelöst in Wasser (100 ccm) wird ein Blatt Papier, welches mit alaunhaltiger Gelatine überzogen ist, schwimmen gelassen und nach dem Trocknen durch einige Minuten unter einem Negative belichtet. Das Papier wird in Wasser kurz gewaschen und dann mit Ferrocyankalium (4 proc.) entwickelt. Fixirt wird durch Waschen mit Wasser und die Weissen durch verdünnte Salpetersäure aufgehellt. Durch Eisenchlorid wird der blutrothe Farbenton des Bildes in ein dunkles Blau verwandelt; durch Eisenchlorid, dem etwas Chlorgold zugefügt ist, wird die Farbe braun oder schwarzblau.

Townsend findet in der Verwendung der Uransalze an Stelle der Eisensalze keinen Vortheil. Er gibt aber dennoch folgende Vorschrift: Das Papier wird durch 6—8 Minuten langes Schwimmen auf einer Urannitratlösung (1 : 60) sensibilisirt, nach dem Trocknen unter einer Zeichnung im Copirrahmen etwa 15 Minuten lang exponirt und entwickelt, indem man es auf folgender Lösung schwimmen lässt: 1 Theil Ferridcyankalium, 250 Theile Wasser, 2 Tropfen Salpetersäure. Nach etwa 5 Minuten erscheint ein braunes Bild, welches man durch Waschen mit schwach angesäuertem Wasser fixirt. Will man ein graues Bild haben, so lässt man den Abdruck auf dem Bade schwimmen: ein Theil Silbernitrat, 20 Theile Wasser, eine Spur Essigsäure. Die Entwickelung geht schnell vor sich und ist in 30 Secunden beendigt (Phot. Mitth. 1879. Bd. 16, S. 205).

Der Zusatz von oxalsaurem Eisenoxyd zu einigen Uranoxydsalzen macht diese nicht lichtempfindlicher (auf Papier?). (Liesegang, Phot. Archiv 1865. S. 4.)

II. Copirverfahren mit Urancollodion. — Wothlytypie.

Ein besonderes photographisches Copirverfahren lässt sich mittels eines urannitrathaltigen Collodions bewerkstelligen; unter Mitwirkung von Silber-, Gold- oder Platinsalzen entsteht bei der Belichtung aus dem

8) Durch nachträgliches Baden in Eisenchloridlösungen, welche etwas Salzsäure enthalten, werden die Bilder schwärzlich.

9) Bollmann's Phot. Monatshefte. 1862. Bd. 1, S. 37, 164 und 234.

10) Moniteur d. Phot 1879. S. 164.

Oxydsalz das Uranoxydulsalz, welches aus den gleichzeitig vorhandenen Salzen der Edelmetalle die Metalle selbst reducirt.

Burnett machte schon 1857 darauf aufmerksam, dass Urannitrat in Aetheralkohol ziemlich löslich ist und demnach dem Collodion beigemengt werden könnte.

Sutton empfahl in Folge dessen 1858 mit Urancollodion überzogene Glasplatten zur Anfertigung transparenter Bilder.

Wothly in Aachen verbesserte im Jahre 1865 das Copirverfahren mit Urancollodion, dass er im Verein mit Urannitrat dem Collodion ein Silber- oder Goldsalz zusetzte [11]); diese Urancollodionbilder sind viel brillanter als die Copien auf Urannitrat-Papier. Sie haben auch einen schönen Ton und übertreffen in mancher Hinsicht die Albuminbilder [12]). Das Copirverfahren wurde nach seinem Erfinder „Wothlytypie" genannt und mehrfach patentirt. Man versprach von diesem Verfahren grosse Haltbarkeit der Copien und es bildete sich in der Mitte der sechziger Jahre eine Gesellschaft in Paris zur Ausnutzung der „Wothlytypie", ohne dass sich das Verfahren bleibend Eingang in die Praxis verschafft hätte. Im Jahre 1869 stellte Wothly hübsche Copien in der Hamburger Ausstellung aus und nannte die neuen Bilder „Urannickelalbumin-Bilder" [13]).

Bei Wothly's Copirprocess mit Urancollodion wird Papier [14]) zunächst mit einer bei 30 Grad R. hergestellter Mischung von Stärkekleister (dem etwas Bleizucker zugesetzt ist) und Eiweiss überzogen und dann das Urancollodion aufgetragen [15]).

Das Urancollodion besteht aus einer Mischung von Urannitrat und Silbernitrat ($^1/_{24}$ vom Gewichte des Urannitrats), Ricinusöl und

11) Das wenig sichtbar Lichtbild auf Urancollodion-Papier kann auch durch getrennte, nachfolgende Behandlung mit Goldlösung sichtbar gemacht werden. Ueberzieht man Papier mit einer Lösung von Urannitrat in Collodion, belichtet dasselbe bis die vom Lichte getroffenen Stellen farblos geworden und behandelt mit einem neutralen Goldbade (die Wirkung wird durch gelindes Erwärmen beschleunigt), so erhält man hübsche schwarzviolette Bilder. Viel empfindlicher soll das Papier werden, wenn man die etwa vorhandene Säure des Urannitratscollodions durch etwas Soda abstumpft und dann von Niederschlag dekantirt (Liesegang, Phot. Archiv 1865. S. 3).

12) De Brebisson stellte in der Ausstellung der Pariser photographischen Gesellschaft solche Bilder mittels Urannitrat und Chlorgold aus, welche gewöhnlichen Chlorsilberbildern sehr ähnlich waren. (Phot. Archiv 1865. S. 2.)

13) Phot. Archiv 1869.

14) Nach der Specification für das französische Patent (De Roth, Fortschr. d. Photogr. 1868. S. 74).

15) Oder das Papier wird bloss mit Arrow-Root-Kleister mittels eines Schwammes überzogen (Phot. Corresp. 1865. S. 300).

Canadabalsam, gelöst in Collodion[16]). Auch Mischungen von Urannitrat mit Chlorplatin oder Chlorpalladium wurden als verwendbar erklärt[17]). Z. B.: 3 Theile Urannitrat, $^1/_8$ Theil Silbernitrat werden in 8 Theilen Alkohol, $^1/_4$ Theil Wasser und etwas Salpetersäure gelöst und zu dem dreifachen Volumen des Collodions gegeben.

Sutton, welcher sich an die ursprüngliche Formel Wothly's ziemlich anschliesst, gab zu 120 g Collodion 2 Tropfen Canadabalsam, 4 Tropfen Ricinusöl, 10 g salpetersaures Uranoxydammoniak und 3,0 g Silbernitrat.

Statt der genannten Oele kann man auch venetianischen Terpentin nehmen.

Zur Herstellung von Bildern wird das empfindliche Collodion auf das Papier aufgegossen, den Ueberschuss lässt man abfliessen und hängt es auf zum Trocknen. Man kann es zwischen Fliess-Papier aufbewahren. Exponirt wird im Copirrahmen bei zerstreutem Licht. Dann taucht man die Bilder in verdünnte Essigsäure ($2^1/_2$ proc.), bis die gelbliche Färbung verschwunden ist (10 Minuten), spült das auf eine Glasplatte gelegte Papier mit Wasser gut ab, wobei man mit einem weichen Schwamme reibt und legt sie in ein Ton- und Fixirbad (500 g Rhodanammonium, 3600 g Wasser und eine Lösung von 6 g Chlorgold in etwas Wasser; nimmt man statt Rhodanammonium Fixirnatron, so erhält man reiche violettbraune Töne). Dann wäscht man mit einem Schwamm unter dem Wasserhahn, besonders auch die Rückseite[18]).

16) De Roth a. a. O. — Siehe ferner Phot. Archiv. 1865. S. 21 und 124.

17) 50—150 Theile Urannitrat gelöst in 300 Theilen Alkohol und mit 3 Theilen Chlorplatin gemischt. Diese Flüssigkeit wurde mit 3 Theilen Collodion gemischt. (Phot. Corresp. 1865. S. 300.)

18) Phot. Archiv. 1865. S. 127.

ACHTUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

WIRKUNG DES SONNENSPECTRUMS AUF EISEN-, URANSALZE ETC. BEI VERSCHIEDENEN COPIRPROCESSEN.

Die Wirkung des Sonnenspectrums auf citronensaures oder oxalsaures Eisenoxyd äussert sich hauptsächlich am blauen und violetten Theil des Spectrums, wie zuerst Herschel 1842, dann Draper[1]) fanden. (Andere Angaben s. Bd. I, S. 22 und 57.)

Die hohe Lichtempfindlichkeit eines Gemisches von citronensaurem Eisenoxydammoniak und Ferridcyankalium beobachtete zuerst Herschel im Jahre 1842[2]). Die Lösungen beider Salze mischen sich, ohne einen Niederschlag zu erzeugen. Das Spectrum wirkt fast augenblicklich und sehr intensiv ein. Ein reichlicher Niederschlag von Berlinerblau bildet sich über den blauen, violetten und ultravioletten Strahlen.

Bei fortgesetzter Lichtwirkung beginnen die blauen und violetten Strahlen das (nicht gewaschene) blaue Lichtbild wieder zu zerstören; mitten im intensivsten Theile des Blau entsteht ein weisses Oval, das sich rasch nach beiden Seiten ausdehnt.

Wird ein Gemisch von Ferridcyankalium mit Eisenchlorid auf Papier gestrichen und dem Spectrum ausgesetzt, so entsteht ein reichlicher intensiver Niederschlag von Preussischblau im blauen und violetten Theil. Aber die Wirkung endigt hier nicht, sie erstreckt sich vielmehr nach unten, nicht nur bis zu den äussersten rothen Strahlen, sondern noch tiefer, bis zum Ende des Wärmespectrums (Herschel[3]).

Papier, welches mit Ferridcyankalium imprägnirt ist, verändert sich im blauen und violetten Lichte des Sonnenspectrums, während die

1) Philos. Magaz. Bd. 27, S. 435. Fortschr. d. Physik. 1845. S. 287.
2) Philos. Transact. 1842. Phot. Archiv. 1864. S. 485.
3) Philos. Transact. 1842. Phot. Arch. 1864. S. 465.

weniger brechbaren Strahlen ganz ohne Einfluss sind (Herschel im Jahre 1842).

Abney[4]) gibt eine Zeichnung der Wirkungscurve des Sonnenspectrums auf oxalsaures Eisenoxyd. Curve 1 zeigt die Wirkung bei langer, Curve 2 bei kurzer Lichtwirkung[5]).

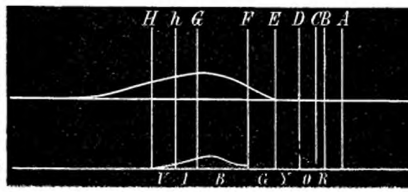

Fig. 94.

Im Vergleiche mit der Wirkung des Sonnenspectrums auf Silberverbindungen zeigt sich, dass das oxalsaure Eisenoxyd die hauptsächliche Zersetzung im Indigoblau erleidet, während Chlorsilber-Papier

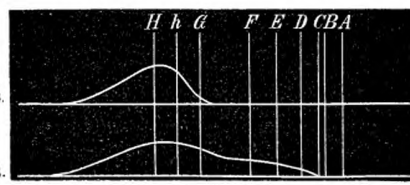

Fig. 95.

besonders durch Violett (an der Grenze des Ultraviolett) verändert wird (Curve 3, Fig. 95), während Silberchlorocitrat-Emulsion viel mehr gegen Grün und Gelb empfindlich ist (Curve 4).

Auf ein Gemenge von Urannitrat und Weinsäure auf Papier wirkt das blaue, indigofarbene und violette Licht rasch zersetzend, die anderen farbigen Lichtstrahlen aber nicht, oder erst nach sehr langer Zeit. (Niepce, Phot. Mitth. 1869. Bd. 4, S. 206; aus Compt. rend.)

4) Philos. Magaz. Bd. 27, S. 435. Fortschr. d. Physik. 1845. S. 287.
5) Abney, Instruction in Photography. 1886. S. 268.

NEUNUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

COPIRPROCESS MIT KUPFERSALZEN.

Man kennt verschiedene lichtempfindliche Kupferverbindungen, welche bereits im 1. Band unseres Werkes S. 17 u. 23 erwähnt wurden. Besonders die Lichtempfindlichkeit des Kupferchlorürs, sowie des oxalsauren Kupferoxydnatrons verdienen Erwähnung [1]). Die Kupfersalze sind in photographischer Richtung wenig untersucht.

I. Photographische Bilder auf metallischen Kupferplatten.

Wir haben die Bildungsweise derartiger Lichtbilder nicht nur im I. Band unseres Werkes S 17 und 23 beschrieben, sondern auch im II. Band S. 31 und 66 erwähnt, dass sich auf jodirten, chlorirten oder bromirten Kupferplatten Lichtbilder nach Art der Daguerreotypen (durch Entwickelung mit Quecksilberdampf) herstellen lassen.

Es lassen sich jedoch auch photographische Bilder auf Kupferplatten ohne Entwickelung herstellen, die wir etwas genauer beschreiben wollen, da sie vielleicht künftighin Verwerthung finden könnten.

Setzt man eine Kupferplatte den Dämpfen von Salzsäure aus, so nimmt sie eine leichte Färbung an, als ob sie sich mit einem weissen Schleier bedeckt hätte. In diesem Zustande ist sie mit Kupferchlorür bedeckt und wird vom Lichte rasch geschwärzt. (Becquerel, La lumiere. II, 68.)

---

1) Hierüber machte der Verfasser (Eder, Sitzber. d. k. Akademie d. Wissenschaften, Wien 1885. Bd. 92, Juliheft) folgende Mittheilung: „Oxalsaures Kupferoxyd-Natron (Natrium-Kupferoxalat) bildet blaue Krystallnadeln, welche sich im Finstern Jahre lang halten. Im Lichte verändert es sich nach mehreren Tagen (respective Wochen) oberflächlich, indem es braunschwarz wird: es verändert hierbei sein Gewicht nicht. Die Lichtempfindlichkeit ist nicht bedeutend. Es erscheint auffallend, dass das analoge Kalium- und Ammonium-Doppelsalz lichtbeständig ist, wozu mir kein analoges Beispiel bei anderen Verbindungen bekannt ist. Auch gelöstes Kaliumkupferoxalat ist lichtbeständig. Enthält die Lösung aber Ferridoxalat, so scheidet sich schon nach eintägiger Besonnung Kupferoxydul aus, welchem sich später Ferrooxalat beimengt. Die Lichtempfindlichkeit der sogenannten „Fehling'schen Lösung“ beobachtete schon Fehling selbst im Jahre 1849. (Annal. Chem. Pharm. 1849. Bd. 72, S. 106.) Ich untersuchte die Zersetzung verschieden concentrirter Lösungen im Lichte und im Dunkeln nach $3^1/_2$ Monaten und beschrieb sie a. a. O. genauer.“

War die Platte vor dem Dämpfen mit Salzsäure durch Erhitzen oberflächlich oxydirt (bis zur Gelbfärbung), so wird sie sehr empfindlich. Gegen Brom und Joddämpfe verhält sich Kupfer ähnlich (Becquerel).

Wird eine Kupferplatte in eine saure Lösung von Kupferchlorid getaucht, abgetrocknet und unter einem Negative belichtet, so erhält man ein feines Bild, das sich aber nicht fixiren lässt. Aehnlich verhält sich eine bromirte Kupferplatte, die noch lichtempfindlicher als die chlorirte ist; das Bild lässt sich hier mit Fixirnatron oder Kochsalz fixiren. — Eine jodirte Kupferplatte ist viel unempfindlicher als beide vorigen; das Fixiren gelang nicht. Ein eigenthümliches Verhalten zeigen die belichteten Kupferjodürplatten gegen verdünnte salpetersaure Quecksilberoxydlösung, die zugleich schwefelsaures Ammoniak enthält. Die nicht belichteten Partien werden darin ziegelroth, während die belichteten die Farbe des Quecksilberjodürs annehmen. (Renault, Phot. Mitth. 1864. Bd. 1, S. 147. Aus Bull. Soc. franç.)

Gegenwart von Wasser befördert die Lichtempfindlichkeit des Kupferchlorürs, -jodürs und -bromürs bedeutend. — Kupferfluorür, durch Eintauchen von Kupferplatten in Kupferfluorid dargestellt, ist ebenfalls lichtempfindlich (Renault).

Eine mit Jod geräucherte Kupferplatte färbt sich am Lichte viel langsamer als eine chlorirte oder bromirte Platte. Das Bild konnte bis jetzt ebenso wenig als das auf einer gechlorten Kupferplatte entstandene fixirt werden (Renault).

Wird eine Kupferplatte durch Eintauchen in Kupferbromid, Eisenbromid oder Bromwasser oberflächlich in Kupferbromür verwandelt, so ist sie lichtempfindlich, indem sie dann noch tiefer als eine analog chlorirte Kupferplatte in der Sonne gefärbt wird. Verdünnte Lösungen von Chlornatrium oder unterschwefligsaurem Natron lösen nur das unveränderte Kupferbromid auf. Das Lichtbild lässt sich also fixiren (Renault).

Fluorkupfer. Eine mit Kupferfluorid behandelte Kupferplatte dunkelt am Lichte, aber langsamer als eine chlorirte Kupferplatte (Renault).

Ein mit Salzsäure gescheuertes kupfernes Gefäss läuft selbst nach gutem Abspülen mit Wasser sehr schnell an und ist nicht so blank zu halten, als ein mit Schwefelsäure gescheuertes; dabei spielt das Licht eine Hauptrolle.

Eine mit Salzsäure gescheuerte, mit Wasser abgespülte Kupferplatte gibt im direkten Sonnenlichte schon nach einigen Minuten unter einem Kupferstiche eine Copie, indem sich die belichteten Stellen dunkel färben. Chlorhaltige Salzsäure (unreine käufliche) zeigt diese Erscheinung besser als chemisch reine.

Auch das mit Zinnsalz gefällte weisse Kupferchlorür schwärzt sich am Lichte. Dies kann man in Eprouvetten als auch mit dem auf Papier gestrichenen Niederschlag beobachten. (Grüne, Phot. Mitth. 1864. Bd. 1, S. 32.)

Der Vollständigkeit halber erwähnen wir, dass man vor einigen Jahren in Frankreich nicht ohne Erfolg versuchte, schwache Copien auf chlorirten Kupferplatten als Vorlage beim Graviren und Stechen in Kupfer zu benutzen.

II. Photographische Bilder mittels Kupfersalzen auf Papier.

Kupferchlorid in Collodion gelöst, auf Papier ausgebreitet und von der Rückseite her angefeuchtet, gibt unter einem Negative positive Abdrücke. (Renault, in Roth's Fortschr. d. Phot. 1868. S. 31.

Nach Balsamo soll eine Lösung von Salzsäure mit Phosphor gesättigt und mit essigsaurem Kupfer versetzt, und dann auf Papier aufgetragen, im Lichte grau werden; setzt man es dann Schwefelwasserstoffdämpfen aus, so sollen nur die im Lichte veränderten Stellen verändert werden. Das Bild wird durch eine Lösung von Wismuthnitrat hervorgerufen und fixirt. (Aus Phot. News. Kreutzer's Zeitschr. 1862. Bd. 6, S. 78.)

Von allen Copirprocessen mit Kupfersalzen gibt bloss der von J. B. Obernetter erfundene brauchbare Resultate; er beruht auf der Lichtempfindlichkeit eines Gemisches von Kupferchlorid und Eisenchlorid auf Papier, wobei allerdings zuerst das Eisensalz im Lichte zersetzt wird und das Kupfersalz erst in zweiter Linie durch das letztere verändert wird.

Bei dem von J. B. Obernetter im Jahre 1864 erfundenen und veröffentlichten Copirprocesse ohne Silber wird ein Gemenge von Kupferchlorid, Eisenchlorid und sehr verdünnter Salzsäure auf Papier aufgetragen und dem Lichte ausgesetzt und bildet Eisenchlorür. Dieses hat die Eigenschaft beim Baden mit Rhodankalium das Kupferchlorid in Kupferrhodanür zu verwandeln, welches an den vom Lichte getroffenen Stellen als weisser Niederschlag entsteht. Durch Ferridcyankalium wird das weisse Kupferrhodanür in rothes Ferrocyankupfer verwandelt.

Obernetter liess Papier auf einer Lösung von 1000 Theilen Wasser, 13 Theilen Eisenchloridlösung (spec. Gew. 1,53—1,6), 100 Theilen krystallisirtes Kupferchlorid und 12 Theilen concentrirter Salzsäure während 2 Minuten schwimmen, hängte zum Trocknen auf und belichtete unter einem Negative. Um das nach dem Copiren fast unsichtbare Bild[2]) zu fixiren und sichtbar zu machen, legt er das Papier mit der Bildseite auf eine Mischung von 1000 Theilen Wasser, 8—12 Theilen Rhodankalium, einem Theile concentrirter Schwefelsäure und 10—20 Theilen der obigen Kupferlösung; nach 3—4 Minuten Schwimmdauer taucht man unter (5—30 Minuten). Man wäscht in Wasser (eine Stunde). Das Bild ist nun in Form von weissem Kupferrhodanür am Papier und kann gefärbt werden:

1. Entweder mit Ferridcyankaliumlösung (6—12 proc.), worin rothe Bilder von Ferridcyankupfer entstehen; man wäscht mit Wasser gut und bringt in eine Lösung von 200—300 Theilen Wasser, 100 Theilen Eisenvitriol, 40 Theilen Eisenchlorid, 80 Theilen Wasser, worin die Farbe allmählich violett bis schwarz wird (es entsteht hierbei in Folge der Reaction der Eisensalze Berlinerblau); bei sehr langer Einwirkung wird die Farbe grünlichschwarz, kann aber durch darauffolgendes Behandeln mit Bleiessig (basisch essigsaures Blei) in ein sehr schönes Purpurviolett übergeführt werden. Um den Bildern das Aussehen von Eiweissbildern zu geben, liess sie Obernetter nach dem Trocknen auf Eiweiss schwimmen.
2. Oder man bringt die Bilder in eine ammoniakalische Kaliumhypermanganatlösung, worin ein braunes Bild entsteht (Ausscheidung von Manganoxyd an den Bildstellen).
3. Oder man behandelt mit Silbernitratlösung, wobei sich an den belichteten Stellen dunkles metallisches Silber niederschlägt.

Diese Methode — obschon sie brauchbare, mitunter sehr schöne Copien liefert — fand niemals Eingang in die Praxis.

---

2) Die nach Obernetter's Methode mit Kupferchlorid und Eisenchlorid auf Papier erzeugten Lichtbilder verschwinden nach 24 Stunden so vollkommen, dass ohne Schaden ein anderes Bild darauf copirt werden kann: es muss also kurz nach der Belichtung mit Rhodankalium fixirt werden. Es soll sich dabei nach Obernetter das anfangs secundär entstandene Kupferchlorür mit dem Eisenchlorid in Kupferchlorid und Eisenchlorür wieder rückverwandeln. Nach des Verfassers Ansicht aber geschieht dies nicht, sondern es oxydirt sich ganz einfach das Kupferchlorür zu Oxydchlorid, welches mit Rhodankalium keine unlösliche Verbindung gibt, sondern löslich bleibt, somit in der Faser nicht fixirt werden kann.

DREISSIGSTES CAPITEL.

COPIRVERFAHREN MIT QUECKSILBERSALZEN.

Der Lichtempfindlichkeit verschiedener Quecksilberverbindungen wurde bereits im 1. Band Seite 23 unseres „Handbuches“ Erwähnung gethan und einige photochemische Reactionen beschrieben, welche unter Umständen zur Ausarbeitung von Copirmethoden führen können.

Ueber die Zersetzung von Quecksilberjodür im Lichte publicirte der Verfasser in neuerer Zeit einige Beobachtungen, denen wir Nachstehendes entnehmen (aus: Eder, Sitzber. d. k. Akad. d. Wissensch. Wien, Bd. 92, II. Abth. 1885, Juliheft):

„Quecksilberjodür bildet ein gelbgrünes Pulver, welches an Lichtempfindlichkeit neben dem Chlorsilber einen Rang behauptet. Man kann auf Gummi- oder Gelatine-Papier, welches mit Quecksilberjodür imprägnirt ist, in wenigen Minuten in der Sonne ein Lichtbild erhalten.“

„Ich stellte durch Fällung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Jodkalium und Waschen mit Alkohol bei gelbem Lichte Quecksilberjodür her und brachte es in Glasröhrchen, wovon ich eines mit feuchter Luft füllte, ein anderes durch längeres Darüberleiten bei 100 Grad C. mit trockener Kohlensäure, ein drittes mit trockenem Stickstoff füllte und hierauf die Röhrchen zuschmolz. Alle drei wurden im Sonnenlichte rasch schwarz, ohne dass die Abwesenheit von Sauerstoff oder Feuchtigkeit die Veränderung aufgehalten hätte.“

„Gegenwart von Jod oder Jodwasserstoff konnte ich auch bei einem wochenlang insolirten und durch und durch geschwärzten Quecksilberjodür nicht nachweisen, selbst nicht durch Erhitzen bei 100 Grad C. und Untersuchung etwa entweichender Dämpfe. Alkohol zog aus dem geschwärzten Pulver kein Quecksilberjodid aus.

Die Zersetzungsgleichung für belichtetes Quecksilberjodür lautet:

$$3\,Hg_2J_2 = 2\,Hg + Hg_4J_6,$$

d. h. es spaltet sich in fein vertheiltes metallisches Quecksilber, welches die Schwärzung herbeiführt, und Quecksilberjodürjodid; hierbei wirkt insbesondere das blaue und violette Licht, wie schon Chastaing gezeigt hatte.“

Lake's Copirverfahren mit Quecksilbersalzen.

Henry Harris Lake hat in England ein Verfahren patentiren lassen, bei welchem ein Gemisch von einem Theile Quecksilberchlorid und 2 Theilen Kalium-

bichromat gelöst in der zehnfachen Menge Wasser in Anwendung kommt. Das mit Stärke vorpräparirte Papier wird damit überzogen, getrocknet und unter einem Bilde belichtet. Man wäscht hierauf und entwickelt mit einem Gemisch von einem Theile Pyrogallol, 8 Theilen Gallussäure, 10 Theilen Eisenvitriol, 80 Theilen Fixirnatron gelöst in der zehnfachen Menge Wasser. Schliesslich wäscht man und kann mit einer Chlorkalklösung bleichen. (Phot. Archiv 1887. S. 215. — Eder's Jahrbuch f. Photographie für 1888. S. 484.)

Die Lichtempfindlichkeit der Quecksilbersalze ist noch wenig studirt und, abgesehen von einigen Versuchen, niemals practisch verwerthet worden.

EINUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

LICHTPAUSEN MITTELS CYANOTYPIE. (WEISSE LINIEN AUF BLAUEM GRUNDE.)

Die Cyanotypie, auch „photographischer Blaudruck“ oder „Ferro-prussiat-Process“ genannt, liefert nach Zeichnungen negative blaue Copien, d. i. Copien mit weissen Linien auf blauem Grunde. (Ueber die Geschichte dieses Processes s. S. 192.)

Die grosse Einfachheit dieses Lichtpausprocesses verursacht seine grosse Verbreitung beim Copiren von Plänen, Zeichnungen etc.; das empfindliche Papier lässt sich überdies leicht im Vorrath herstellen und es hält sich gut.

I. Darstellung des Cyanotyp-Papiers mit citronensaurem Eisenoxydammoniak.

Als lichtempfindliche Lösung wird in der Regel folgendes Gemisch benutzt:

8 Theile rothes Blutlaugensalz,
10 „ citronensaures Eisenoxydammoniak

gelöst in 70—100 Theilen Wasser.

Es ist empfehlenswerth, jeden Bestandtheil für sich in Wasser zu lösen, filtriren und dann erst zu mischen. Diese Mischung muss im Dunkeln aufbewahrt werden und hält sich wochenlang.

Der ganze Erfolg liegt darin, dass man reine Präparate benutzt. Das rothe Blutlaugensalz ist oft oberflächlich zersetzt und gibt dann eine grünlichblaue (statt gelbbraune) Lösung; man spült in diesem Falle die Krystalle gut mit Wasser ab, oder erwärmt die wässerige Lösung mit einigen Tropfen Bromwasser, um das vielleicht vorhandene Ferrocyankalium in Ferridcyankalium umzusetzen. Auch das im Handel befindliche citronensaure Eisenoxydammoniak enthält häufig Eisenoxydulsalz und gibt dann eine stark grünblau gefärbte Lösung, welche die Reinheit der Lichtpausen schädigt.

Man kann auch Mischungen von citronensaurem Ammoniak und Eisenchlorid benutzen, wobei sich citronensaures Eisenoxyd bildet [1]).

Nach A. Fisch ist eine Mischung von weinsaurem Eisenoxyd und Ferridcyankalium lichtempfindlicher, als das citronensaure Salz [2]) (vergl. S. 185); auch das oxalsaure Eisenoxyd [3]) und seine Doppelsalze [4]) können verwendet werden (vergl. auch S. 181).

Man trägt die lichtempfindliche Mischung mittels eines breiten Pinsels (Borstenpinsel) auf gut geleimtes Zeichenpapier [5]) und gleicht die Schicht dann mittels eines in Holz gefassten Vertheilpinsels aus. Das Papier wird dann zum Trocknen mittels Klammern aufgehängt. Selbst-

---

1) Z. B.: 10 Theile Citronensäure werden in 40 ccm Wasser in der Wärme gelöst, mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction neutralisirt und mit 10 ccm einer Lösung von Eisenchlorid von der Dichte 1,20 (entsprechend einem Gehalte von 20 Proc. Fe_2Cl_6) vermischt. Andererseits bereitet man sich eine Lösung von 10 Theilen rothem Blutlaugensalz in 40—50 Theilen Wasser und vermischt die filtrirten Lösungen. Diese Operationen müssen bei schwachem Tageslichte oder bei Gasbeleuchtung geschehen.

Reagirt das Eisenchlorid stark sauer oder kam sonst auf irgend eine Weise eine stärkere Säure (z. B. Oxalsäure) in das Gemenge, so wird das häufig damit überzogene Papier beim Trocknen freiwillig blau und liefert nicht immer blanke Copien. Die lichtempfindliche Flüssigkeit muss daher (am besten unmittelbar nach der Präparation, bevor die Säure auf das Blutlaugensalz noch mehr einwirken konnte) mit ein paar Tropfen Ammoniak — aber nicht mehr als zum Abstumpfen der freien Säure nothwendig ist — versetzt werden.

2) Fisch mischt: A) 95 g Weinsäure, 375 ccm Wasser, 80 ccm flüssiges Eisenchlorid von 45 Grad B. und 175 ccm Ammoniakflüssigkeit (jedenfalls nur bis zur Neutralisirung der Weinsäure. Anm. d. Verf.), B) 80 g Ferridcyankalium und 370 ccm Wasser. Beide Lösungen werden gemischt. (Fisch, La Photocopie. 1886. S. 28.)

3) Schnauss verwendete ein Gemisch von 78 Theilen krystallisirtem Eisenchlorid, 71 Theilen krystallisirtem Ammoniumoxalat, 73 Theilen Ferridcyankalium in Wasser gelöst. (Phot. Archiv 1863. S. 299.)

4) Carey Lea belichtet das mit oxalsaurem Eisenoxydammoniak getränkte Papier und entwickelt es durch Eintauchen in ein Gemisch von 4 Theilen gesättigter Oxalsäurelösung, einem Theile Ferridcyankalium, 25—30 Theilen Wasser. Das Bild soll klarer kommen, als wenn man (wie bis dahin gebräuchlich) mit Ferridcyankalium allein entwickelt. (Seely's Phot. Archiv 1864. S. 41. Aus Seely's American Journ.)

Später nahm er die Lösung schwächer, nämlich 2 Theile Oxalsäure, 2 Theile Ferridcyankalium, 60 Theile Wasser. (Phot. Archiv. 1864. S. 237.) Auch H. Schwarz gab Vorschriften mit Eisenoxalat 1863 und 1875. (Dingler, Bd. 218, S. 61. Chem. Centralbl. 1875. S. 829.)

W. Lagrange mischt 10 Theile oxalsaures Eisenoxydammoniak, einen Theil Oxalsäure in 100 Theilen Wasser mit einer Lösung von 10 Theilen Ferridcyankalium in 100 Theilen Wasser und lässt Papier darauf schwimmen. Das Copiren dauert ungefähr so lange, wie bei gesilbertem Albumin-Papier. (Phot. Wochenbl. 1887. S. 418.)

5) Dasselbe wird mittels Heftnägeln auf ein ebenes Zeichenbrett gespannt.

verständlich kann das Präpariren der Cyanotyp-Papiere auch durch Schwimmen (2 Minuten) auf der lichtempfindlichen Lösung[6]) erfolgen.

Das frische Papier hat eine grünlichgelbe Farbe; es hält sich ziemlich lange, wenn es vor Licht und Feuchtigkeit gut geschützt wird.

Seit einer Reihe von Jahren ist sowohl das fertige Cyanotyp-Papier als auch die zu dessen Präparation dienende lichtempfindliche Flüssigkeit ein Handelsproduct geworden. Die von dem Verfasser untersuchten deutschen und französischen Handelssorten waren mittels citronensaurem Eisenoxydammoniak und Ferridcyankalium hergestellt.

Zum Copiren mittels des Lichtpausprocesses können Zeichnungen mit undurchsichtiger schwarzer Tusche, oder

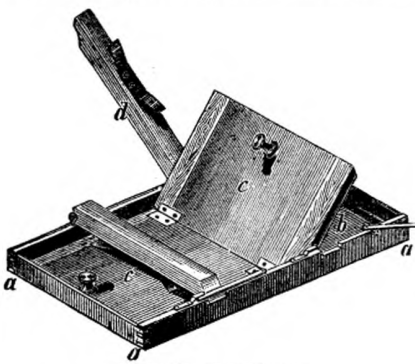

Fig. 96. Copirrahmen.

Fig. 97.

Tusche mit etwas Gummiguttae vermischt benutzt werden; am besten eignet sich transparentes Papier (Paus-Papier). Selbstverständlich decken blaue Striche in einer Zeichnung sehr wenig, rothe dagegen wirken wie schwarze. Legt man die Zeichnung unmittelbar auf die empfindliche Schicht, so entsteht eine Pause, bei welcher das Rechts und Links des Originales vertauscht ist. Wünscht man eine richtige Pause, so muss die Zeichnung mit der Rückseite des Papieres auf die empfindliche Schicht gelegt werden; ist das Papier des Originales dünn, so entstehen genügend scharfe Striche in der Pause.

---

6) Die Eisensalzmischung kann in diesem Falle verdünnter genommen werden, als beim Auftragen der Lösung mit dem Pinsel; es kann die Wassermenge in der oben (S. 220) angegebenen Vorschrift bis auf 160 Theile vermehrt werden.

Das Original aus Cyanotyp-Papier wird in einem Copirrahmen zusammengepresst (s. Fig. 96), dem Lichte ausgesetzt und von Zeit zu Zeit das Fortschreiten der Lichtwirkung controlirt (s. Fig. 97).

Sobald die Copie mit schmutziggelben Linien auf dunklem Grunde sichtbar ist, unterbricht man die Lichtwirkung; es empfiehlt sich, die Copien recht kräftig zu copiren, weil sie beim Waschen viel heller werden.

Hierauf legt man die Lichtpausen in eine Schale mit Wasser, taucht unter und wäscht so lange, bis sich das Waschwasser nicht mehr färbt; die Linien erscheinen schliesslich rein weiss, auf dunkelblauem Grunde von Berlinerblau. Diese Blaudrucke sind sehr haltbar.

Der blaue Grund wird etwas intensiver und dunkler blau, wenn man die Cyanotypien nach dem Waschen kurze Zeit in verdünnte Salzsäure (1 : 20) oder Salpetersäure oder schwaches Chlorwasser taucht und dann mit reinem Wasser wäscht. Abschwächen kann man zu dunkle Blaudrucke, wenn man sie in schwach ammoniakhaltiges Wasser taucht. Falsche blaue Stellen kann man mittels schwacher Aetzkali- oder Sodalösung wegätzen, wobei (durch Zersetzung von Berlinerblau und Ausscheidung von Eisenoxydhydrat) die dunkelblaue Farbe einer blassgelben Platz macht. (Vergl. auch S. 233.)

II. Ueberführung der Cyanotypien in schwarze Bilder.

Nach A. Fisch[7]) kann dies geschehen, wenn man die Blaudrucke zuerst durch eine Lösung von 4 Theilen Aetzkali (oder Soda) in 100 Theilen Wasser taucht, wobei die Farbe des Bildes blass gelbbraun wird (Ausscheidung von Eisenoxydhydrat); dann taucht man es in eine Lösung von 4 Theilen Gallussäure (oder Tannin) in 100 Theilen Wasser, worin das Bild schwarz wird; schliesslich bringt man sie in Wasser, welches mit Salzsäure schwach angesäuert ist, spült mit reinem Wasser ab und trocknet. (Die Resultate dieses Verfahrens sind nicht sehr gut.)

Man kann die Lichtpause brillanter machen, wenn man sie schliesslich in eine Lösung von einen Theile Gummi arabicum, 3 Theilen Alaun und 100 Theilen Wasser taucht und trocknet; sie bekommen dann einen schwachen Glanz[8]).

Nach W. Lagrange[9]) kann man eine Cyanotypie dadurch schwarz färben, dass man sie mit der Bildseite auf einer schwachen (1—2 proc.) Silbernitratlösung schwimmen lässt; es verschwindet das Bild fast gänz-

7) Fisch, La Photocopie. 1886. S. 33. (Paris, Michelet). Diese Vorschrift wurde später sehr oft ohne Angabe der ursprünglichen Quelle nachgedruckt.

8) Fisch, La Photocopie. Paris 1886. (Michelet.) S. 35.

9) Photogr. Wochenbl. 1887. S. 419.

lich, indem das Berlinerblau in eine blassgelbe Verbindung von Ferridcyansilber und basisch salpetersaures Eisenoxyd übergeführt wird. Man wäscht dann gut mit Wasser, und reducirt nun die Silberverbindung mit dem bekannten Eisenoxalat-Entwickler (wie man ihn zum Entwickeln von Bromsilbergelatine-Emulsion benutzt) zu Metall, wodurch ein hübsches schwarzes Bild entsteht. Dies wird erleichtert, wenn man das Bild zuvor am Tageslichte mit Ammoniak räuchert.

III. Präparation grosser Bogen oder von Rollenpapier.

Zum Präpariren von grossen Bogen oder von Rollenpapieren verwendet man besser eine Maschine; wir lassen hier die Beschreibung einer solchen von Bertsch erfundenen und patentirten Vorrichtung[10]) folgen:

Sie besteht in ihren Haupttheilen aus einem System von Walzen *A B C D E* und *H*. Das zu präparirende Papier ist auf die Walze *A* aufgerollt und gelangt von

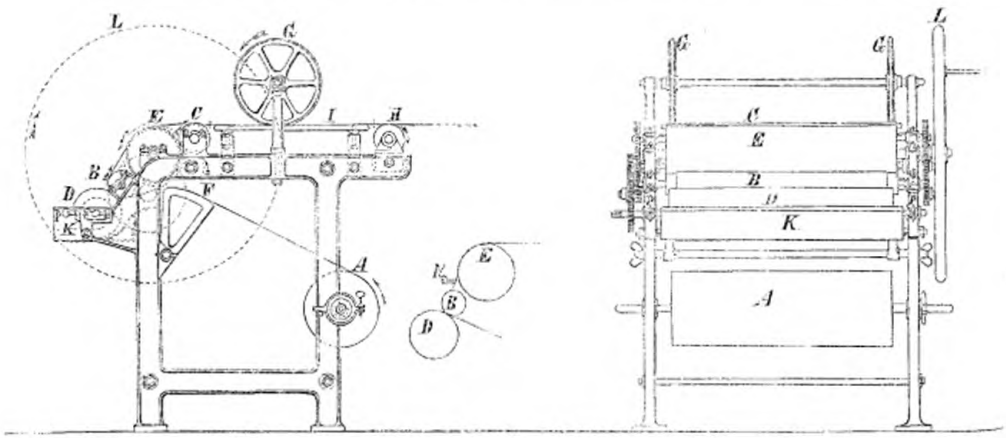

Fig. 98. Maschine zum Präpariren von Lichtpaus-Papier.

dieser über den Führungsbogen *F* zwischen die Walzen *B* und *D*. Letztere ist mit Filz umhüllt und dreht sich in einem mit Guttapercha ausgefütterten Behälter *K*, welcher die lichtempfindliche Flüssigkeit enthält.

Die Schrauben *p* reguliren den Abstand der beiden zuletzt genannten Walzen. Von *B* gelangt das Papier über *E* und *H* auf den Tisch *J*. Ueber die Platte desselben bewegt sich um die Wellen *C* und *H* ein endloses Tuch *t t*, durch welches das Papier weiter transportirt wird.

Die Bewegung des Tuches geschieht durch die Rolle *C*, welche von *E* aus getrieben wird. Die Räder *G*, von denen jedes, mit einem Gummikranz versehen ist, drücken auf das auf dem Tuch *t* liegende benetzte Papier, und wird solches auf diese Weise vorgeschoben.

Die Walzen, welche durch Zahnräder mit einander verbunden sind, werden durch das auf derselben Welle wie die Rolle *E* befindliche, mit einer Kurbel versehene

10) Deutsches Reichspatent Nr. 18535.

Schwungrad L in Bewegung gesetzt, und trägt die mit Filzumhüllung versehene Walze D die lichtempfindliche Flüssigkeit auf das Papier auf. Von dem Tisch J passirt das Papier weiter über Rollen und wird schliesslich auf Latten getrocknet.

Das Uebersetzungsverhältniss der Zahnräder ist so gewählt, dass D sehr rasch, bedeutend schneller und entgegengesetzt wie B rotirt.

Vor Inbetriebsetzung der Maschine wird D vermittelst der Schrauben p etwas vorgezogen und durch eine Kurbel schnell gedreht, um ein gleichmässiges Befeuchten der Filzhülle zu erzielen. Nachdem dieses geschehen, nähert man D wieder der Walze B und setzt L in Bewegung, und zwar mit 30—40 Touren pro Minute.

Nach dem Gebrauch wird die übrig gebliebene Flüssigkeit aus K entfernt, und dieser sowohl, wie die Walze D, mit Wasser abgewaschen.

Fig. 98 zeigt die Seiten- und Vorderansicht der Maschine und eine Modification in der Weise, dass zwischen B und E ein Glaslineal M angebracht ist, welches, gegen das Papier drückend, das Zuviel der mitgenommenen Flüssigkeit zurückhält. Fig. 99 zeigt den Grundriss der Maschine.

Auf eine andere Maschine zum Auftragen von Flüssigkeiten auf Papier nahm Colas in Neuilly (Frankreich) ein deutsches Patent, Nr. 12607, vom 29. Juli 1880 ab[11]), und A. Bertsch nahm auf eine Verbesserung dieses Apparates gleichfalls ein Patent vom 3. August 1881 ab[12]).

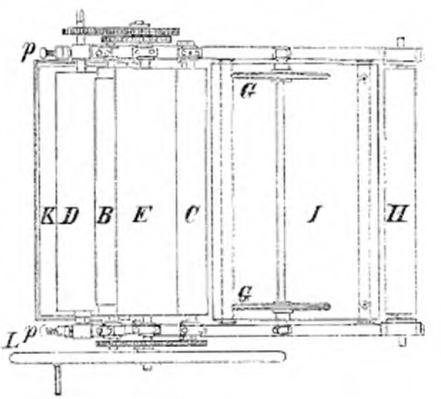

Fig. 99.

Für das Copiren grosser Blätter hat Street einen Copirrahmen construirt[13]), welcher folgende Vortheile gewährt:

1. Der ausgeübte Druck ist absolut gleichmässig und keine Gefahr vorhanden, das Glas zu brechen.
2. Der Druck kann augenblicklich angewendet werden.
3. Der Apparat enthält keine Theile, welche erst abgenommen werden müssen, um die Arbeit zu vollenden.

Fig. 100 zeigt einen Querschnitt des Rahmens und des Wagens.

Fig. 101 ist ein Längsschnitt des Wagens und des Gestells, wobei letzteres hochgekantet ist, mit dem Glas nach unten.

AA, BB sind zwei Rahmen von gleicher Grösse; auf dem einen dieser Rahmen ist das Luftkissen befestigt, während der andere das Glas trägt.

In Fig. 100 ist das Glas durch die schwarze Linie C angegeben, in Fig. 101 durch die punktirte Linie C.

Das Glas wird durch in den Rahmen BB eingelassene Blechstücke oder auf andere geeignete Weise befestigt. Das Druckkissen D besteht aus zwei Kautschukblättern von gleicher Grösse mit dem Gestell A und wird auf geeignete Weise

11) Phot. Archiv 1881. S. 58.
12) Phot. Archiv 1882. S. 168.
13) Deutsches Reichspatent Nr. 20182.

befestigt. Die Naht zwischen den einzelnen Blättern kann auf verschiedene Weise hergestellt werden. Statt das Druckkissen D aus zwei Kautschukblättern herzustellen, kann das untere Blatt aus biegsamem Material hergestellt und auf einer festen Rückwand aus Zink, Weissblech, Eisen, Holz oder anderem Material befestigt werden.

Die beiden Rahmen AA, BB sind bei E durch Scharnier mit einander verbunden, Fig. 100.

Man kann beliebige Scharniersorten anwenden; vorzuziehen ist es jedoch, die Entfernung zwischen den Scharnieren nicht zu gross zu wählen. Auf der entgegengesetzten Seite des Gestells ist ein Hebelsystem angebracht, welches so angeordnet ist, dass es nur nothwendig ist, das Luftkissen einmal zu füllen, weil der Druck durch Anwendung der Hebel F stets wieder erlangt werden kann. Die Haken oder Klammern GG sind so angeordnet, dass sie gedreht werden können, um das Gestell A freizugeben; nun senkt sich die Auflagefläche bis unterhalb des Glases, so dass Pausen und Papier bequem in den Rahmen eingeführt oder entfernt werden können.

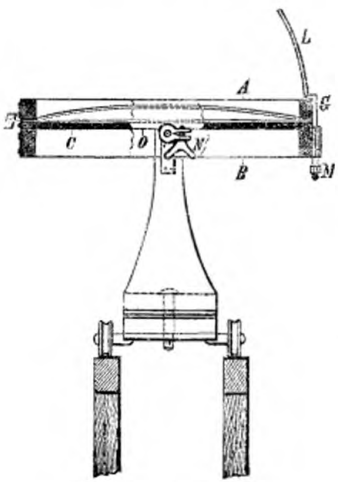

Fig. 100.

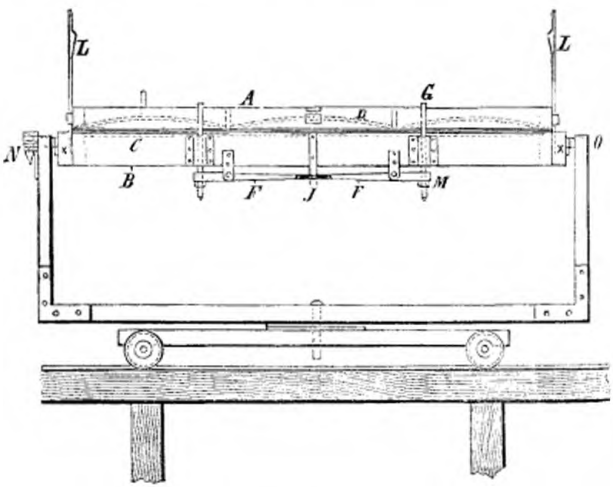

Fig. 101.

Ist das Kissen gefüllt, so ist es ersichtlich, dass die beiden Rahmen A und B nicht vorn zusammen kommen; sie werden jedoch durch die Haken oder Klammern und die Hebel aneinander gedrückt, so dass ein ganz bedeutender Druck ausgeübt wird.

Fig. 100 und 101 zeigen die Gestelle in geschlossener Stellung, und werden die Hebel FF durch die Schnepper J in ihrer Stellung gehalten, indem die Hebel unter eine Schulter oder einen Ansatz des federnden Schneppers greifen; werden die Hebel befreit, so hebt sich das Kissen so weit, wie die Klammern GG dies gestatten. Um das Kissen vollständig zu befreien, ist es nur nothwendig, dass dem Haken G eine Vierteldrehung gegeben wird. Das Kissengestell kann sich nun heben, so dass die Pause leicht eingesetzt oder herausgenommen werden kann. Die Rahmen werden durch die Quadranten LL, welche mit Schneppern versehen sind, gehalten. Die Adjustirung der Hebel wird durch die Muttern MM bewirkt. Die Rahmen sind am Schwingen verhindert und durch die Klemmschraube N, die mit dem Zapfen OO in Verbindung steht, unter dem gewünschten Winkel am Träger gehalten. Das Kissen kann durch einen Blasebalg, eine Luftpumpe, ein kleines Gebläse, mittels Gummi-

balles mit Luftzuführung, oder auch gefüllt werden, indem man mit dem Mund durch ein passendes Rohr Luft einbläst. Wasser oder andere Flüssigkeit kann auch zum Füllen des Druckkissens gebraucht werden; besser ist es jedoch, Luft anzuwenden und ein Sicherheitsventil so anzubringen, dass ein starker Druck nicht angewendet werden kann.

An jedem Ende des Rahmens, welcher die Glasplatte enthält, kann ein Kasten x, Fig 101, angebracht werden, um Zeichnungen, welche länger als das Gestell sind und in Abtheilungen copirt werden, aufzunehmen. Jeder Kasten ist mit Deckel versehen. Bei kleineren Copirrahmen kann die Hebel- und Quadrantencombination weggelassen und die beiden Rahmen durch die Hand zusammengedrückt und mittels Schnepper befestigt werden.

ZWEIUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

LICHTPAUSEN MITTELS DES PELLET'SCHEN GUMMI-EISEN-VERFAHRENS.

(BLAUE LINIEN AUF WEISSEM GRUNDE.)

Die Grundlagen dieses Lichtpausprocesses wurden bereits von Herschel (1842) angegeben (s. S. 195), und er erwähnt, dass Lichtbilder auf mit citronensaurem Eisenoxyd getränktem Papier sich mit gelbem Blutlaugensalz so entwickeln lassen, dass blaue Linien auf weissem Grunde entstehen (während rothes Blutlaugensalz den entgegengesetzten Effect macht, s. S. 193); das Verfahren war unvollkommen, weil niemals ein rein weisser Grund erhalten wurde.

Im Jahre 1863 beschrieben Baudesson und Houzeau einen ganz ähnlichen Copirprocess[1]), bei welchem Papier mittels oxalsaurem, weinsaurem oder citronensaurem Eisenoxyd empfindlich gemacht und die Lichtbilder mit Ferrocyankalium und einem schwach sauren Bade entwickelt wurden, wobei Pausen in blauen Strichen auf weissem Grunde entstanden; allein es waren die Fehler des ursprünglichen Herschel'schen Verfahrens nicht behoben.

Pellet vervollkommnete im Jahre 1877 diesen positiven Blaudruckprocess in bemerkenswerther Weise, indem er (nach der englischen Patentbeschreibung[2]) vom 6. December 1877, Nr. 4632) einer „Mischung von Eisenchlorid und Oxalsäure, Weinsäure oder Citronensäure oder einem citronensauren Salz" noch Gummi oder eine schleimige Substanz beimischte und dadurch das sogenannte „Gummi-Eisen-Verfahren" angab. Er erwähnte ferner, dass eine Lösung von Ferrocyankalium als Entwickler für die Lichtpause diene und schliesslich mit verdünnten

1) Nach A. Fisch, La Photocopie. 1886. S. 12.

2) Abridgement of Specific. of Patent. IIIa, 1877—1883. S. 17.

Säuren gewaschen werde; zur Beseitigung falscher blauer Linien wurde Kleesalz empfohlen und in der Patent-Specification fünf typische Lösungen angegeben.

Pellet stellte in der photographischen Abtheilung der im Jahre 1879 im Palais de l'Industrie in Paris abgehaltenen Ausstellung schöne Lichtpausen mit dunkelblauen Linien auf rein weissem Grunde aus[3]).

Collache suchte mit dem 29. Januar 1880 um ein französisches Patent, worin als lichtempfindliche Mischung Gummi, Citronensäure und Eisenchlorid benutzt wurden[4]), und Ad. Joltrain[5]) mit dem 24. März 1880 gleichfalls um ein französisches Privilegium und kurz darauf um ein englisches Patent[6]) auf ein Gummi-Eisenverfahren mittels Gummi, Eisenchlorid, Ferrisulfat und Weinsäure nach (s. S. 196), welches Patent aber durch Pellet angegriffen wurde, indem es dem Wesen nach mit seinem bereits früher ausgeführten Verfahren identisch sei und wurde in erster Instanz vom „Tribunal civil de la Seine" in der That annullirt[7]).

Genau beschrieben wurde das Gummi-Eisenverfahren zuerst von Pizzighelli[8]) im Jahre 1881, welche Beschreibung das Pellet'sche Original-Verfahren sehr nahe zu treffen scheint; später folgten mehrfach andere Publicationen über diesen Gegenstand[9]).

Das Wesen des Gummi-Eisenverfahrens besteht darin, dass Papier mit einem Gemisch von Gummi arabicum und einem lichtempfindlichen Eisenoxydsalze überzogen wird; in der Schicht entsteht durch Lichtwirkung ein Eisenoxydulsalz und zugleich wird die Gummischicht am Lichte unlöslich, wie zuerst Collache[10]) und dann (1881) Pizzighelli (a. a. O.) angaben; behandelt man dann die Schicht mit gelbem Blutlaugensalz, so färben sich bloss die nicht belichteten (also eisenoxydhaltigen) Stellen unter Bildung von Berlinerblau, während die belichteten (eisenoxydulhaltigen) Stellen nur oberflächlich einen weissen Niederschlag annehmen, und diese Stellen in Folge ihrer Unlöslichkeit vor dem Eindringen der Blutlaugensalzlösung geschützt werden. Schliesslich wird die Gummischicht mit verdünnten Säuren entfernt und es bleibt bloss das Bild von Berlinerblau am Papier haften.

---

3) Phot. Archiv. 1880. S. 40.

4) Journ. de l'Industrie Phot. 1880. S. 100. Phot. Corresp. 1881. S. 71.

5) Journ. de l'Industrie Phot. 1881. S. 57.

6) Abridgements of Specificat. Patents. IIIa. 1877—1883. S. 58.

7) Vergl. Poitevin, Traité des impressions photographiques. 1883. S. 159.

8) Phot. Corresp. 1881.

9) Schuberth, Das Lichtpausverfahren. 1883. Liesegang, Die modernen Lichtpausverfahren. 1884. Fisch, La Photocopie. 1886.

10) Phot. Archiv. 1880. S. 129. Journ. de l'Industrie Phot. 1880. S. 100.

Das „Gummi-Eisenpapier“ ist sehr lichtempfindlich; wenn es auch weniger einfach zu behandeln ist als das gewöhnliche Cyanotypverfahren (s. S. 220), so ist es doch weder schwierig noch langwierig und man kann bei einiger Uebung zahlreiche Lichtpausen in einem Tage herstellen; es hat vor dem gewöhnlichen (negativen) Cyanotypverfahren den Vortheil, dass es positive Lichtpausen, mit blauen Linien auf weissem Grunde, liefert.

Die Lichtpausen nach dem Gummi-Eisenprocess besitzen eine bedeutende Haltbarkeit. Bei einer von dem Verfasser und Dr. Hornig durchgeführten Probe wurde ein solcher Blaudruck durch zwei Jahre zwischen einem Fenster dem Lichte und der wechselnden Temperatur und Feuchtigkeit ausgesetzt, ohne dass die blauen Linien verblasst wären [11]).

I. Bereitung der lichtempfindlichen Gummi-Eisenlösung.

Nach G. Pizzighelli ist folgender Vorgang zu empfehlen. Es werden die folgenden drei Lösungen in Vorrath bereitet:

1) 20 Theile Gummi arabicum auf 100 Theile Wasser.
2) 50 „ Citronensaures Eisenoxydammoniak auf 100 Theile Wasser.
3) 50 „ Eisenchlorid auf 100 Theile Wasser.

Diese Lösungen halten sich, in geschlossenen Gefässen aufbewahrt, durch mehrere Wochen unverändert, mit Ausnahme der Gummilösung, welche nach einigen Tagen leicht sauer wird.

Zum Gebrauche werden gemischt: Lösung von Gummi arabicum 20 ccm, Lösung von citronensaurem Eisenammoniak 8 ccm und Eisenchloridlösung 5 ccm und zwar in der Reihenfolge, in welcher sie angeführt erscheinen [12]). Die Mischung ist anfangs dünnflüssig, wird aber

---

11) Eder's Jahrbuch f. Photographie für 1887. S. 323.

12) Kommt die Eisenchloridlösung zuerst mit der Gummilösung in Berührung, so entsteht ein klumpiges, schwer zu vertheilendes Coagulum. Aehnliches tritt auch häufig ein, wenn Gummi zu dem Gemische der beiden Eisenlösungen zugesetzt wird. — Die in der Vorschrift angegebenen Mischungsverhältnisse der Eisensalze lassen sich nicht leicht abändern, ohne die Sicherheit des Erfolges zu gefährden. Im Allgemeinen lässt sich bemerken, dass mehr Eisenchlorid im Verhältnisse zum citronensauren Eisenoxydammoniak die Empfindlichkeit etwas herabsetzt, jedoch Bilder von dunklerer Farbe gibt; citronensaures Eisenoxydammoniak allein mit oder ohne Gummizusatz gibt nicht gute Resultate, wie bereits früher erwähnt wurde.

Die im Recepte angegebenen Verhältnisse sind vielfach erprobt; weniger oder gar kein Gummizusatz verursacht alle Uebelstände des alten Herschel'schen Processes; mehr Gummi macht hingegen die Lösung so dickflüssig, dass man sie unmöglich gleichmässig auftragen kann.

Bei richtigem Gummigehalt entsteht eine vortheilhafte, hornartige Beschaffenheit der empfindlichen Schicht, welche aber das Gummi-Eisenpapier zu anderen Methoden, speciell zur Chrysotypie und Argentotypie untauglich macht.

bald zähe und nach einigen Stunden trübe, wobei sie ihre Zähigkeit verliert und die Consistenz einer weichen Butter annimmt. In diesem Zustande ist sie am geeignetsten zur Präparation des Papieres und hält sich, verschlossen im Dunkeln aufbewahrt, mehrere Tage, ohne von ihrer Brauchbarkeit etwas einzubüssen.

II. Wahl des Papieres.

In der nachfolgenden Beschreibung der Behandlung des Gummi-Eisenprocesses folgen wir den Angaben von G. Pizzighelli:

Zu diesem Verfahren ist ein gut geleimtes, festes Zeichenpapier unbedingt nothwendig; schlecht geleimtes ist zu verwerfen, da es so leicht das Eindringen der empfindlichen Lösung in die Papiermasse gestattet, was bei der Entwickelung zu allerlei Flecken Veranlassung gibt. Ich wähle mit Vorliebe die im Handel vorkommende und mit „Imperial Zeichenstoff, animalisch geleimt" bezeichnete Papiergattung, welche sowohl in Bogen als auch in Rollen verkauft wird.

Sensibilisiren des Papieres. Das Papier wird auf ein Reissbrett gelegt und muss an zwei Seiten mit Heftnägeln oder Leisten und Holzklammern (es kann auch von einem Gehilfen gehalten werden) unverrückbar befestigt werden. Ich muss dies besonders betonen, da bei dem nun folgenden Aufstreichen der Lösung die hohe Klebrigkeit der letzteren dem Vertheilen derselben mit dem Pinsel (oder mit der Sammtbürste) einen ziemlichen Widerstand entgegenstellt, welcher bei nur loser Befestigung ein Losreissen der Ränder und daher Falten und Brüche im Papiere veranlassen würde. Jeder Bruch im Papiere aber lässt die empfindliche Lösung in die Papiermasse dringen und manifestirt sich bei der Entwickelung als blauer Streifen. Die empfindliche Mischung wird nun in eine flache Schale gegossen und mittels eines breiten flachen Borstenpinsels möglichst gleichmässig und rasch und in nicht zu dicker Lage aufgestrichen; sobald man bemerkt, dass der Pinsel etwas an das Papier zu kleben beginnt, wird die Oberfläche mittels eines Vertreibpinsels egalisirt [13]).

Diese Operation kann bei gedämpftem Lichte vorgenommen werden: das bestrichene Papier wird in einem erwärmten dunkeln Raume rasch

---

Uebergiesst man nämlich ein bloss mit citronensaurem Eisenoxydammoniak bereitetes Papier mit Gold-, respective Silberlösung, so entsteht bekanntlich ein blauviolettes, respective schwarzgraues Bild (Herschel's Process); auf einem Gummi-Eisenpapier jedoch bringen jene Lösungen so gut wie gar keine Wirkung hervor.

13) Andere Operateure benützen zum Aufstreichen ein mit Sammt überzogenes Brettchen (Sammtbürste genannt); hierbei entfällt die Behandlung mit dem Vertreibpinsel.

getrocknet[14]) und für den Gebrauch flach gepresst, vor Licht und Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt.

Copiren des Bildes. Das Copiren im gewöhnlichen Copirrahmen nach einem Positiv auf Glas oder auf Pauspapier ist bei dem Erscheinen eines deutlich sichtbaren gelben Bildes auf dunklerem Grunde als beendet zu betrachten und dauert an der Sonne kaum 5—10 Minuten, im Schatten je nach den Lichtverhältnissen 15 Minuten und darüber.

Entwickelung und Fixirung des Bildes. Das copirte Bild wird auf ein Reissbrett gelegt und die sichtbare Zeichnung mittels eines Haarpinsels (aus Fischotterhaaren) mit der folgenden Entwickelungslösung, nämlich 20 Theile gelbes Blutlaugensalz auf 100 Theile Wasser, rasch und ohne stark aufzudrücken, Strich an Strich bestrichen. Das Bild erscheint momentan in dunkelblauer Farbe; sobald alle Details erschienen sind, wird, ohne lange zu zaudern[15]), dasselbe unter einem Wasserstrahle von der Entwickelungslösung gereinigt, wobei (sowie auch bei der Entwickelung) zu vermeiden ist, dass die Rückseite benetzt werde, weil geringe Spuren von gelbem Blutlaugensalze, von der Rückseite in das Papier eingedrungen, schon genügen, um blaue, auch von der Vorderseite sichtbare Flecken zu erzeugen[16]). Aus diesem Grunde ziehe ich diese Art der Entwickelung jener vor, welche ein Schwimmenlassen der Copien auf einem Entwickelungsbade vorschreiben, weil bei dieser Manipulation mit grossen Bögen des zumeist steifen Papieres es kaum zu vermeiden ist, dass etwas Lösung auf die Rückseite kommt; auch ist nach meiner Methode der Verbrauch an Entwickelungslösung bedeutend geringer und eine Entwickelungstasse entbehrlich. Nach dem Waschen, welches nicht sehr lange zu dauern braucht[17]), wird das Papier in eine Tasse mit verdünnter Salzsäure (1 : 10) gelegt; darin wird das Bild, welches beim Waschen etwas verblasst war, wieder dunkler. Die Oberfläche der belichteten Stellen der Gummi-Eisensalzschicht läuft gewöhnlich auch etwas blau an, was aber nichts zu bedeuten hat, da das Papier durch die Gummischicht geschützt ist, welche

14) Das Trocknen muss rasch geschehen, um der Lösung nicht Zeit zu lassen, in die Papiermasse dringen zu können.

15) Bei längerer Entwickelung findet auch eine seitliche Wirkung des Entwicklers statt; die Linien verbreitern sich, werden unscharf und die naheliegenden verschwimmen sogar in einander.

16) Ursprünglich wurde das Papier sogar unter die Entwickelungslösung getaucht; erst später erkannte Pellet den Nutzen des Schwimmenlassens, um das Benetzen auf der Rückseite zu vermeiden. (Bull. Soc. franç. 1880. S. 47 u. 288.)

17) Es kann ein Theil der Salzsäure auch durch Schwefelsäure ersetzt werden. Dieser Weg wurde früher von Pellet empfohlen, um die Entwickelung der Salzsäuredämpfe zu vermindern. (Bull. Soc. franç. 1880. S. 284.)

in der Säure sich förmlich von der Unterlage abschuppt, ein blaues Bild auf dem rein weissen Papiere zurücklassend. Das Bild wird nun in mehrfach gewechseltem Wasser gewaschen und dann zum Trocknen aufgehängt [18]).

Blaue Punkte oder Flecken können mit dem auf S. 223 angegebenen Mitteln beseitigt werden: Fisch bediente sich einer Lösung von 100 Theilen Oxalsäure, 125 Theilen Aetzkali und 1000 Theilen Wasser zu dem erwähnten Zwecke.

Wir führen hier noch andere Methoden zur Herstellung lichtempfindlicher Gummi-Eisenlösungen an.

A. Fisch theilte in seiner Broschüre (La Photocopie. Paris 1886. S. 12) mit, dass er seit 1875 folgenden Vorgang befolge. Er löst: A) 170 g Gummi arabicum, 600 ccm Wasser; B) 40 g Weinsäure, 100 ccm Wasser; C) 20 g schwefelsaures Eisenoxyd in 100 ccm Wasser (diese Lösung kann wegbleiben). Man mischt diese drei Lösungen in der angegebenen Reihenfolge, fügt dann 110—120 ccm Eisenchloridlösung von 45 Grad Baumé hinzu, lässt im Finstern 24 Stunden stehen und verdünnt vor dem Gebrauche mit Wasser (S. 13 a. a. O.).

Liesegang theilte in seinem „Modernen Lichtpausverfahren" (1884. S. 55) eine ähnliche Vorschrift Joltrin's mit: 100 ccm Wasser, 25 g Gummi, 10 ccm Eisenchloridlösung von 45 Grad B., 5 g schwefelsaures Eisenoxyd, 4 g Weinsäure. — Nach Pellet soll die Empfindlichkeit dieser Lösungen durch Zusatz des Saftes von Runkelrübenblättern erhöht werden. (Liesegang, Moderne Lichtpausverfahren, 1884.)

Fritz Haugk in Schneeberg theilte dem Verfasser am 15. Mai 1881 brieflich mit, dass er in Pizzighelli's Vorschrift den Gummigehalt um $^1/_3$ vermehre. Er selbst empfahl an Stelle der Pizzighelli'schen die folgende lichtempfindliche Lösung: 30 bis 35 ccm Gummilösung (1 : 5), 10 ccm oxalsaure Eisenoxydammoniaklösung (6 : 10) und 2—3 ccm Eisenchloridlösung (1 : 2), worauf man das Papier schwimmen lässt.

18) Von manchen wird empfohlen, dem letzten Waschwasser etwas Alaun einzuverleiben, um die durch die vorangegangenen Operationen etwas angegriffene Leimung wieder zu befestigen.

DREIUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

LICHTPAUSEN MITTELS DES TINTENCOPIRPROCESSES AUF LICHTEMPFINDLICHEN EISENSALZEN. (SCHWARZE LINIEN AUF WEISSEM GRUNDE.)

Die sogenannten Tintencopirverfahren beruhen auf der Lichtempfindlichkeit gewisser Eisenoxydsalze, welche im Lichte in Eisenoxydul übergehen; durch darauffolgende Einwirkung von Gallussäure oder Tannin entsteht mit Eisenoxydsalzen ein schwarzer Niederschlag (gallussaures oder gerbsaures Eisenoxyd von der Zusammensetzung von gewöhnlicher Tinte), während die Eisenoxydulsalze sich mit Gallussäure nicht oder nur langsam färben. Indem also die vom Lichte nicht getroffenen Stellen geschwärzt werden, die vom Lichte zersetzten aber mehr oder weniger unverändert (farblos) bleiben, so entstehen Lichtpausen in schwarzen Linien auf weissem Grunde.

Die Schwierigkeit dieses sogenannten „Gallus-Eisen- oder Tintencopirprocesses" besteht darin, dass es schwer ist, Bilder von genügender Kraft und Reinheit des Grundes zu erhalten, weil die Einwirkung des Gerbstoffes auf Eisenoxydulsalze nicht gänzlich hintanzuhalten ist.

Die ersten Anfänge dieses Verfahrens dürften auf Poitevin zurückzuführen sein, welcher am 20. Mai 1859 in der „Société française de Photographie" über eine Copirmethode berichtete[1]), die in Folgendem bestand: Es wurde eine Lösung von Eisenchlorid und Urannitrat (1 : 10) auf Papier aufgetragen; letzteres wird im Lichte rasch reducirt und dann das Eisenchlorid zu Chlorür verwandelt, welches durch Tannin, Gallus- und Pyrogallussäure (1 : 50) nicht mehr geschwärzt wird, während die nicht belichteten Stellen sich schwärzen,

1) Bull. Soc. franç. de Phot. 1859. S. 157. Auch in Poitevin's „Traité des impressions". Paris 1883. S. 149.

wodurch sich directe positive Copien erhalten lassen. Er ersetzte später das dem Eisenchlorid beigemengte Uransalz durch Glycerin, oxalsaures Ammoniak und Weinsäure[2]), wovon er besonders das Gemisch mit Weinsäure empfahl (10 g Eisenchlorid, 100 g Wasser und 3 g Weinsäure). (S. Seite 203.)

Poitevin setzte diesem Gemisch von Eisenchlorid und Weinsäure etwas Rhodankalium zu, wodurch eine blutrothe Färbung entstand, welche das Copiren auf Papier wesentlich erleichtert. In dem Maasse, als sich das Eisenchlorid reducirt, verschwindet das Roth, und wenn die Reduction vollständig durchgeführt, erscheint die Zeichnung roth auf weissem Grunde. Das Bild wird in Wasser, welches etwas Kreide enthält, gewaschen, worin ein Theil des Eisenchlorürs entfernt wird und das Chlorid in Eisenoxyd verwandelt werden soll, worauf man mit Gallussäure oder Tannin badet, worin das Bild tintenschwarz wird. Enthält die Eisenchlorid- und Weinsäure-Mischung Gummi arabicum, so ändert sich die hygroscopische Eigenschaft. (S. Seite 202 und 229.)

Erst in neuerer Zeit wurde dieses Copirverfahren weiter studirt und mehrfach verbessert, indem man hauptsächlich die Schwierigkeit zu beseitigen trachtete, dass der weisse Grund stets mehr oder weniger unrein wird, d. h. eine graue oder blassviolette Färbung erhält.

Im Jahre 1880 theilte Riegel im „Le Technologiste" eine Methode mit, um schwarze positive Lichtpausen mittels einer lichtempfindlichen Schicht von Eisenoxydsalzen und Gelatine und eines Entwicklers aus Gallussäure herzustellen[3]).

Im Jahre 1883 brachte Colas in Frankreich in grossen Rollen ein „Galluseisen-Papier" in den Handel, welches gleichfalls mit einem Eisenoxydsalz in Gegenwart einer organischen Substanz präparirt war,

---

2) Auch essigsaures Ammoniak und Alloxanthin befördert die Zersetzung von Eisenchlorid im Lichte nach Poitevin (Compt. rend. Bd. 52, S. 94. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 125).

3) Riegel mischte:

Schwefelsaures Eisenoxyd	10 g
Eisenchlorid	20 centigr.
Gelatine	10 g
Weinsäure	10 g
Wasser bis zu 350 ccm der Flüssigkeit,	

und trug es auf Papier auf. Um das darauf copirte Bild zu entwickeln, legt er es in eine 2 proc. Gallussäure (nebst etwas Alkohol), wobei dasselbe schwarz auf weiss erscheint. Man wäscht dann mit Wasser und trocknet. — S. auch Puzzled (Brit. Journ. Phot. 1880. S. 574) und England (ibid. S. 575).

beim Belichten Oxydulsalz bildete und mit Gallussäurelösung entwickelt und nur an den nicht belichteten Stellen tintenschwarz wurde[4]).

Nach den später veröffentlichten Beschreibungen[5]) verwendete Colas hierzu 300 ccm Wasser, 10 g weisse Gelatine, 20 g Eisenchlorid in Syrupform, 10 g Weinsteinsäure und 10 g schwefelsaures Eisenoxyd[6]). Das Papier wird in derselben Weise behandelt wie das Cyanotyp-Papier, das Auftragen der Flüssigkeit geschieht mittels eines weichen Schwammes.

Das Colas-Papier hat seine völlige Lichtreife erlangt, wenn der Zersetzungsprocess beendet ist, d. h. wenn das Papier eine völlig weisse Farbe angenommen hat. Die Zeichnung ist dann in gelben Strichen auf dem Papier sichtbar. Ist diese Lichtreife erzielt, so nimmt man die Copie aus dem Apparate und bringt sie in ein sogenanntes Fixirbad (eine „eigens präparirte" Gallussäure?). Dasselbe besteht aus einer Auflösung von 7,5 g Fixirsalz auf 1 Liter Wasser. Dieses Salz ist ziemlich schwer löslich, weshalb man es am besten in warmem Wasser löst. Als Fixirbehälter benutzt man ein hölzernes Gefäss mit Guttaperchaeinlage. In diesem Bade wäscht man die Lichtpause ungefähr 5 Minuten gehörig ab, wodurch das Bild sofort in ziemlich tiefschwarzen Strichen sichtbar wird. Hierauf bringt man die Pause in ein Bad von reinem Wasser, um sie nochmals von beiden Seiten gehörig abzuwaschen, und hängt sie alsdann zum Trocknen auf.

Das Selbstbehandeln des Colas-Papieres empfiehlt sich nur da, wo die zu copirenden Zeichnungen ein nicht zu grosses Format haben, da bei grösseren Formaten ein gleichmässiges Bestreichen des Papieres sehr schwer auszuführen ist.

Um etwa eingeschlichene Fehler auf den Lichtpausen zu corrigiren, oder Aenderungen vorzunehmen, bedient man sich, damit solche in weisser Farbe ausgeführt sind, zweier Mittel. Erstens verwendet man hierzu das gewöhnliche Wasserglas; dasselbe hat jedoch den Nachtheil, dass die hierdurch entstandenen Linien oder Zahlen eine gelbliche Färbung annehmen, und dass dieselben bei etwaigem Feuchtwerden verlaufen. Als zweites Mittel, welches allen gewünschten Anforderungen entspricht, bedient man sich einer Auflösung von 10 g Pottasche, 10 g Sauerkleesalz, in 50 g destillirtem Wasser. Bei jedesmaligem Gebrauche ist diese Flüssigkeit gut umzuschütteln. Zum Corrigiren entstandener Fehler auf Colas-Papier verwendet man auch ein Gemisch von 1 Tropfen Schwefelsäure und 50 Tropfen Wasser.

4) Moniteur de la Phot. 1883. S. 39. Phot. Wochenbl. 1883. S. 177.

5) Gewerbeblatt aus Württemberg. 1886. Bd. 33, S. 365.

6) Diese Mischung kam somit der Riegel'schen sehr nahe.

Es kommen seit 1886 in Deutschland Lichtpauspapiere in den Handel, welche schwarze Zeichnungen auf weissem Grunde geben und deren schwarze Linien aus gerbsaurem Eisen bestehen. So lieferte die Handlung Senzig & Mellis in Berlin die Präparate und Papiere von Kolk, welcher seine derartige Lichtpausmethode „Kolkotypverfahren" nannte; ferner auch E. Jourdan in Mainz.

Auch Shawcross und Thompson in Liverpool nahmen neuerdings ein Patent auf ein Lichtpausverfahren (D. R.-P. Nr. 33452 vom 19. März 1885), mittels Eisensalzen Copien mit schwarzen Linien auf weissem Grunde bei Anwendung folgender Mengenverhältnisse zu erhalten:

Gelatine	1500 g
Schwefelsaures Eisenoxyd . . .	600 „
Chlornatrium	940 „
Weinsäure	188 „
Eisenchlorid	1500 „
Wasser	1 Liter.

Das damit überzogene und getrocknete Papier wird mit gepulverter Gallus- oder Gerbsäure bestrichen. Nach erfolgter Belichtung soll sich das Bild mit Wasser und einem Schwamme glänzend schwarz entwickeln lassen. Zu Correcturen dient eine Lösung von Schwefelsäure oder Oxalsäure[7]).

Eine andere Vorschrift gibt Fisch in seiner Broschüre: „La Photocopie" (1886. S. 36), nämlich:

1. 50 Theile arabisches Gummi, 500 Theile Wasser; 2. 50 Theile Weinsäure, 200 Theile Wasser; 3. 30 Theile schwefelsaures Eisenoxyd, 200 Theile Wasser; 4. 100 Theile Eisenchloridlösung von 45 Grad B. Man mischt die Lösung Nr. 3 mit Nr. 2, giesst dies dann in Nr. 1 und fügt Nr. 4 hinzu.

Hiermit überstreicht man gut geleimtes Papier dünn, trocknet schnell in der Wärme, ohne 55 Grad C. zu überschreiten. Es hält sich 14 Tage. Man copirt unter Pauspapier in der Sonne 10—12 Minuten. Die belichteten Stellen sollen ihre gelbe Farbe verlieren. Sobald der Grund völlig weiss ist, schreitet man zur Entwickelung des Bildes.

Man überzeugt sich von dem Fortschritte des Copirens bei einer kleinen Probecopie, ob Rhodankalium ein tiefrothes Bild auf weissem Grunde hervorbringt; in diesem Falle ist die Veränderung des Eisenoxydsalzes im Lichte erfolgt. Man nimmt dann die Lichtpause aus dem Copirrahmen und lässt sie mit der Bildseite (ohne die Rückseite zu befeuchten) während einer Minute auf einer Lösung von 2—3 g Gallus-

7) Phot. Archiv. 1886. S. 15.

oder Gerbsäure, 0,1 g Oxalsäure und 1 Liter Wasser schwimmen; dann wäscht man mit viel Wasser.

Bei allen diesen Processen erhält man von einer Zeichnung eine positive Lichtpause mit schwarzen Linien auf weissem Grunde; es ist aber sehr schwierig den Grund rein weiss zu erhalten. Es verbreitet sich meistens eine schmutzig violette Färbung über den Grund, welche daher rührt, dass auch die Eisenoxydulverbindungen mit der Gerbsäure bei Luftzutritt sich rasch violett schwarz färben, und somit die Schwärzung sich nicht nur auf jene Stellen beschränkt, welche Eisenoxyd enthalten.

VIERUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

TINTENBILDER MITTELS LICHTEMPFINDLICHER CHROMSALZE.

Der Tintencopirprocess kann (ausser mittels lichtempfindlicher Eisensalze) auch noch in anderer Art ausgeführt werden, nämlich mittels lichtempfindlicher Chromsalze, wobei diese nur als Hilfsmittel dienen, um einen Niederschlag von gallussaurem Eisen (Tinte) an den Bildstellen festzuhalten.

Belichtet man ein mit Kaliumbichromat getränktes Papier unter einer Zeichnung, so bildet sich ein blassbraunes Lichtbild auf gelbem Grunde, indem im Lichte sogenanntes Chromsuperoxyd (oder chromsaures Chromoxyd, welches von dunkelbrauner Farbe ist) entsteht. Wäscht man das Papier mit Wasser, so wird das unzersetzte Kaliumbichromat entfernt und es bleibt ein bräunliches (oder grünlichbraunes) schwaches Bild zurück. (Ueber die Geschichte dieses Copirprocesses auf Kaliumchromat-Papier und verschiedene Mittel um die Copien deutlicher zu machen s. S. 241.)

Dieses Chromoxyd dient dann als Beize für eine grosse Zahl von Stoffen, z. B. Tinte, Gerbstoff etc., sowie von Farbstoffen, wie Alizarin, Purpurin, Fernambuk- und Brasilienholz, Campeche- und Gelbholz, von denen das Campecheholz sich ganz besonders geeignet zeigt[1]). Man erwärmt die Campecheholzlösung und lässt das Papier so lange darin, bis es einen tief bläulichschwarzen Ton angenommen hat. Der Grund

1) E. Kopp, Chem. Centralbl. 1865. S. 383. — Tränkt man Albuminpapier mit Ammoniumbichromat (Schwimmen mit der Rückseite auf der Chromatlösung), belichtet unter einem Positive und taucht es in eine schwache weingeistige Fuchsinlösung, so verwandelt sich der anfangs negative Abdruck langsam in ein Positiv mit tiefrothen Schatten und grünlichgelben Lichtern. (Liesegang, Phot. Archiv. 1865. S. 177.)

läuft dabei an, lässt sich aber durch eine verdünnte Chlorkalklösung wieder bleichen. Das gewöhnliche Papier eignet sich nicht gut zur Herstellung solcher Bilder, besser Pergamentpapier oder feine Gewebe aus Wolle, Baumwolle oder Seide.

Wird ein solches Chrombild zuerst in eine Gerbstofflösung, dann in eine Eisensalzlösung getaucht, so schlägt sich gerbsaures Eisen (Tinte) an den Bildstellen nieder.

Dieselbe Reaction geht vor sich, wenn man das Papier mit Mischungen von Bichromat mit Gummi etc. überzieht [2]). Diese Art der Präparation ist die älteste und von den meisten Experimentatoren angewendete.

Es liegt in der Natur der Sache, dass derartige Copien nach Zeichnungen negativ sind, d. h. Lichtpausen nach Zeichnungen mit weissen Linien auf dunklem Grunde geben.

Die Erfindung der Tintenbilder ist in ihren ersten Anfängen auf Testud de Beauregard zurückzuführen. Er legte am 15. Juni 1855 der Société française de Photographie [3]) verschiedene photographische Papierbilder vor, welche verschieden gefärbt waren; einige waren blau, andere gelb, wieder andere schwarz. Die ersteren waren mit Ferrocyankalium hergestellt, die zweiten mittels Kaliumbichromat. Testud de Beauregard erwähnte nun, dass man die gelblichen Bilder auf Chromat-Papier, ohne Anwendung von Silbersalzen, in Schwarz überführen könne, wenn man folgendermassen vorgeht: „Nachdem man die Copie, welche auf einem mit Kaliumbichromat getränkten Papier erhalten wurde, aus dem Copirrahmen genommen hat, taucht man sie auf einige Augenblicke in reines Wasser; dann taucht man sie in eine Eisenvitriollösung. Man wäscht dann das Papier, welches fast jede Spur einer Zeichnung verliert. Wenn man es aber in ein Bad von Gallussäure taucht, so entwickelt sich eine blauschwarze Copie.“ Zugleich fügte er hinzu, dass man einen der chinesischen Tusche ähnlichen Farbenton erhalten könne, wenn man das gewaschene Bild in einen Absud vom Campecheholz taucht.

Kurz darauf (im Jahre 1856) veröffentlichten Rousseau und Masson eine genaue Beschreibung eines Tintencopirprocesses, welcher dem

2) Dadurch, dass in Folge einer Beimischung von Gummi, Eiweiss etc. an den belichteten Stellen auch diese organischen Substanzen im Bilde zurückbleiben, nahmen diese Gerbsäure und Farbstoffe noch besser an als das reine Chromoxyd. William Clarke scheint der erste gewesen zu sein, welcher auf diese Rolle der mit organischen Substanzen (z. B. Albumin) vermischten Chromate hinwies, indem diese als „Mordants“ für Eisensalze und Tannin wirken, und Clarke erhielt unter dem 31. Januar 1863 ein englisches Patent auf ein derartiges Copirverfahren (Abridgements of Specifications relating to photography. 1860—1866. II, S. 69.)

3) Bulletin de la Soc. franç. de Phot. 1855. S. 150.

Wesen nach dem vorigen sehr ähnlich ist, aber einige Aenderungen enthielt, wodurch die Ausführung erleichtert wird. Rousseau und Masson überzogen Papier mit Gummi arabicum, chromsaurem Ammoniak und etwas Milchzucker, um darauf Copien zu erhalten, welche durch Waschen mit Wasser fixirt wurden. Es bleibt ein braunes Bild zurück, welches sie

1. durch Baden in Gallus- und Pyrogallussäurelösung, Waschen und successives Baden in Kupfernitrat, dann citronensaurer Eisenoxydlösung, dann Eisenvitriol (eventuell nochmals Gallus- und Pyrogallussäure) schwarz färbten.
2. Um eine lichtbläuliche Färbung zu erhalten, gossen sie (statt Gallus- und Pyrogallussäure) Eisenvitriol, dann Ferrocyankalium auf.
3. Für Kastanienbraun in Kupfervitriol, dann Ferrocyankaliumlösung.

(Bull. Soc. franç. 1856. S. 343. Horn, Bd. 6, S. 68; Bd. 7, S. 50. Jahrber. 1856. S. 39.)

Ein ganz ähnliches Verfahren gab Sella 1857 als ein „neues Verfahren" an, kehrte aber die Reihenfolge der Bäder um, und behandelte zuerst mit Eisenvitriol und erst dann mit Gallussäure etc. Er gestand aber später das Erfindungsrecht dieses Verfahrens den Herren Rousseau und Masson zu. (Lumière, 1857. S. 89. Phot. Notes. 1857. S. 242. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 62.)

Perry beschrieb gleichfalls im Jahre 1857 die Herstellung von Tintenbildern durch Exponiren von Kalium- oder Ammoniumbichromat-Papier, Waschen, Behandeln mit Eisenvitriol (oder sonst einem Eisensalz), Waschen und Baden in Gallus-, Pyrogallus- oder Tanninlösung. Er wendete das Verfahren nicht nur auf Papier, sondern auf Leinwand, Kattun, Holz, metallische Oberflächen an. (Phot. Not. 1857. S. 364. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 53.)

Lemling[4]) überzieht Albumin-Papier mit einer Lösung von 1 Theil Gummi arabicum in 3 Theilen gesättigter Kaliumbichromatlösung mittels eines Bäuschchens, giesst dann etwas Flüssigkeit über das auf eine Glasplatte gelegte Papier, lässt den Ueberschuss abtropfen und trocknet. Es soll binnen 24 Stunden verbraucht werden. Man belichtet unter einem Bilde, zieht das Papier dann durch Wasser und legt es auf eine Lösung von Pyrogallol in Wasser (1 : 30 bis 80), bringt dasselbe in reines Wasser und schliesslich in Eisenvitriollösung (1 : 5 bis 20); dann wird es in reinem Wasser gewaschen. Das Bild wird bedeutend kräftiger, wenn man es neuerdings auf einen Augenblick in Pyrogallol, dann aber sofort in reines Wasser taucht.

Dr. Schnauss theilt in seinem „Photogr. Lexicon" (1882. S. 469) die Methode von Graw zur Herstellung von Tintenbildern mit. Er mischt Eiweiss mit $^1/_4$ einer gesättigten Kochsalzlösung, schlägt es, lässt es stehen und dann Papier durch 3 Secunden darauf schwimmen; es wird zum Trocknen aufgehängt. Andererseits bereitet

4) Lemling, Der practische Photograph. 1862. S. 77.

man eine gesättigte Lösung von Ammoniumbichromat, setzt $^1/_4$ Vol. Essigsäure zu, lässt wieder einige Secunden schwimmen und trocknet im Dunkeln. Belichtungszeit ungefähr die Hälfte von gesilbertem Eiweiss-Papier. Die Copie wird dann in mehrfach gewechseltem Wasser gut gewaschen, bis das Bild rein und klar sichtbar ist. Nunmehr wird das Bild durch 5 Minuten in eine gesättigte Eisenvitriollösung getaucht, sorgfältig gewaschen, in eine concentrirte wässerige Gallussäurelösung gebracht, wo sofort die Farbe des Bildes purpurschwarz wird; nun wird wieder gewaschen und in ein Bad von 0,1 Theilen Pyrogallol, 30 Theilen Wasser, 30 Theilen Essigsäure und 7 Theilen gesättigter Bleizuckerlösung getaucht, worin die Bilder hohen Glanz erhalten, die Lichter kräftiger und die Schatten tiefer werden. Schliesslich wird nochmals gut gewaschen.

Mischungen von Chrom- und Eisensalzen.

Hannaford veröffentlichte 1859 eine Art Tintenverfahren, wobei das Papier mit citronensaurer Eisenoxydammoniaklösung, Eiweiss und Kaliumbichromat empfindlich gemacht und die bräunliche Copie nach der Belichtung gewaschen und mit Gallussäure gekräftigt wurde[5]).

Hannaford lässt Papier auf einer Lösung von 25 Theilen Eiweiss, 25 Theilen Wasser, 3,2 g citronensaurem Eisenoxydammoniak und Kaliumbichromat bis zur Sättigung schwimmen und trocknet.

Um dieses Papier zum Copiren zu benutzen, belichtet man es unter dem Negative etwas länger als ein Silberpapier. Man kann dem Papier nach dem guten Auswaschen auf verschiedene Weise einen dunkeln Ton geben:

1. Mit Gallussäurelösung blauschwarz.
2. Durch Baden in verdünnter Goldchloridlösung (0,1 proc.), Waschen und Baden in Gallussäurelösung. Die Farbe ist nie so schön und warm als bei Chlorsilbercopien.
3. Blutlaugensalz erzeugt ein blaues Bild, das durch verdünnte Salzsäure oder Boraxlösung tiefer im Ton wird.

5) Oder er tauchte die belichtete und gewaschene Copie zuerst in Goldlösung, dann in Gallussäure. (Brit. Journ. Phot. Bd. 7, S. 100. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1860. Bd. 2, S. 207.)

FÜNFUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

LICHTPAUSVERFAHREN MITTELS VERSCHIEDENER CHROM-VERBINDUNGEN. (CHROMAT-PAPIER, HUNT'S CHROMOTYPIE UND CHROMO-CYANOTYPIE.)

I. Lichtpausen auf Chromat-Papier.

Im Jahre 1798 entdeckte Vauquelin das Chrom und die Chromsäure und machte zugleich die interessante Beobachtung, dass die Chromsäure mit Silber ein carminrothes Salz („un précipité du plus beau rouge de carminau") bildet, welches im Lichte purpurroth („pourpre") wird. Diese Angabe findet sich in den „Annales de chimie" vom Jahre 1798. Bd. 25, S. 21. Später, im Jahre 1809, macht Vauquelin diese Angabe präciser, indem er sagt: „Dieses Salz bräunt sich am Lichte" (ibid. Bd. 70, S. 70).

In der That ist das Silberchromat nicht lichtbeständig, was man im Auge behalten möge, wenn man nach den unten von verschiedenen Autoren vorgeschlagenen Copirprocessen Lichtpausen mittels Silberchromat herstellen will.

Es muss also die Priorität der Entdeckung der ersten lichtempfindlichen Chromverbindung dem berühmten Chemiker Vauquelin (1798) zugeschrieben werden, worauf der Verfasser dieses „Handbuches" zuerst hingewiesen hat.

Die nächste Angabe über die Veränderung von Chromaten im Lichte machte Suckow in den „chemischen Wirkungen des Lichtes". 1832. S. 38. Er bemerkte, dass, wenn man eine Auflösung von doppeltchromsaurem und schwefelsaurem Kali dem Sonnenlichte aussetzte und das effloreseirte Salz mit Zucker bestreute, sich eine schöne dentritische Krystallisation einstellte, die dann besonders mit den Farben des Regenbogens prangte, wenn man sie hinter blauem oder violettem Glase der Sonne aussetzte, dagegen aber nicht zu beachten war, wenn man den Versuch hinter gelbem Glase oder gar im Finstern vornahm. Hierdurch fand er die Chromsäure theilweise desoxydirt. Diese Reaction fand keinerlei Anwendung auf die Photographie.

Erst nach der Erfindung der Daguerreotypie fanden derartige photochemische Processe mehr Aufmerksamkeit.

Ponton hat 1839 bei Versuchen mit chromsaurem Silber die Beobachtung gemacht, dass Papier mit Kaliumbichromat getränkt, durch Lichtstrahlen gefärbt werde. Das Papier wird nämlich in eine concentrirte Auflösung von Kaliumbichromat eingetaucht und rasch am lebhaften Feuer getrocknet, worauf es sich an der Sonne dunkelorange färbt und wodurch eine darauf gelegte Zeichnung gelb auf orangefarbigem Grunde erscheint. Fixirt wird das Bild durch blosses Auswaschen, indem das in der Sonne gefärbte Salz seine Auflöslichkeit in Wasser verliert. Neutrales chromsaures Kali zeigte keine solche Veränderung. (Edinb. new philos. Journ. 1839. S. 169. Dingler, Bd. 74, S. 65.)

Becquerel gab 1840 an, dass das mit Kaliumbichromat überzogene Papier nur in ganz trockenem Zustande sehr empfindlich ist. Er hält mit Stärke geleimtes Papier für besonders geeignet; ein durch Waschen darauf erzeugtes Chrombild färbt sich in schwacher weingeistiger Jodtinctur nur an den vom Lichte nicht getroffenen Stellen blau, während die vom Lichte afficirten Stellen weiss bleiben. Nach dem Trocknen des Papieres geht die blaue Farbe in eine violette über, was durch Gummiren der noch feuchten Zeichnung verhindert werden kann. (Dingler, Bd. 76, S. 301. Compt. rend. Bd. 10, S. 469.)

Als Hunt das Ponton'sche (1839) und Becquerel'sche (1840) Verfahren, einerseits auf gewöhnlichem Chromat-Papier durch blosse Belichtung, andererseits auf Chromatstärke-Papier durch Belichtung und darauffolgendes Behandeln mit Jodtinctur Bilder zu erzeugen, versuchte, erhielt er keine befriedigenden Resultate. Er selbst gab im Jahre 1843 eine andere Methode an, welche in Dingler's „Polytechnischem Journal" (Bd. 90, S. 413) und in mehreren älteren Handbüchern der Photographie publicirt wurde. Zur Herstellung der „Chromatype" wurde das Papier in folgender Weise präparirt: Es wurde zuerst in einer Auflösung von Kupfervitriol, dann, nachdem es übertrocknet war, mit einer Auflösung von Kaliumbichromat überstrichen und dann am Feuer getrocknet. Das Papier kann aufbewahrt werden, fährt Hunt fort, ist aber für die Camera obscura nicht empfindlich genug. Nachdem man den zu copirenden Kupferstich daraufgelegt und belichtet hat, erhält man zuerst ein negatives Bild. Ueberstreicht man dieses Bild mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man ein tief orangefarbiges Bild auf einem hellbraunen, oft weissen Grunde. Fixirt wird es durch Auswaschen in destillirtem Wasser. Die Lösungen dürfen nicht concentrirt, sondern mit dem drei- bis vierfachen Volum Wasser verdünnt,

genommen werden. Salzsaure Salze zerstören die Wirkung, was man zu Aenderungen der Farbentöne benutzen kann, indem man das Bild in eine sehr schwache Kochsalzlösung legt, bis die Schatten erbleichen, es hierauf trocknet und dann dem Sonnenlicht aussetzt, worauf man ein positives Bild von Lilafarbe erhält.

Hunt erhielt also auf diese Weise directe positive Lichtpausen. Es sei hier noch bemerkt, dass Burnett im Jahre 1857 von derselben Basis ausgehend, ein negatives Copirverfahren, die „Cuprotypie" erfand, bei welchem ebenfalls ein mit Kupfervitriol und Kaliumbichromat imprägnirtes Papier benutzt wurde; das belichtete Papier wurde aber bei Burnett's Verfahren gut gewaschen, dann in eine gelbe Blutlaugensalzlösung getaucht und schliesslich in Eisenvitriollösung geschönt. (Siehe „The Journal of the Photographie society of London." 1857. Bd. 4, S. 21; auch Kreutzer, Jahresber. der Photographie f. 1857. S. 39.)

Fritz Haugk griff nun wahrscheinlich auf das alte Hunt'sche Verfahren zurück, und beschrieb im „Photogr. Wochenblatt" (December 1880) folgendes „directe Lichtpausverfahren". Seine Vorschrift ist präciser gegeben und lautet: Gutes, starkgeleimtes Maschinen-Papier lässt man $^1/_2$ bis 1 Minute hindurch auf einer Mischung von 10 Theilen gesättigter Kaliumbichromatlösung und 35 Theilen gesättigter Kupfersulfatlösung schwimmen und hängt das Papier dann zum Trocknen auf. Die Wiedergabe des Bildes ist nur eine sehr schwache, weshalb man einige Probestreifen des empfindlichen Papieres an den Rand des Originales legt, dort, wo sich keine Zeichnung mehr befindet. Nimmt man eine schwache, aber immerhin deutliche Copie wahr, so legt man einen der Streifen auf eine Silbernitratlösung (1 : 80), die man gleichzeitig auch zum Hervorrufen des Bildes verwendet. Der Copirprocess ist als beendigt anzusehen, wenn der Streifen seine Farbe behält, andererseits färbt er sich mehr oder weniger roth. Ist die Copie fertig, so legt man sie alsdann mit der Bildseite auf die Silberlösung. Das Bild tritt sofort mit scharlachrother Farbe hervor. In wenigen Secunden sind alle Details heraus und man braucht hierauf das Bild nur noch mit möglichst kaltem Wasser 5 bis 6 mal auszuwaschen. In den meisten Fällen wird das erhaltene Lichtbild seinen Zwecken entsprechen, denn die rothe Farbe ist hinreichend tief und hebt sich sehr gut vom Grunde ab.

Man kann auch diese rothe Farbe in eine lilablaue, dem Photographieton gleiche, umwandeln. Um diese Farbe zu erhalten, legt man die sehr gut ausgewaschene Copie in eine schwache Lösung von Kochsalz und lässt sie so lange darin verweilen, bis sie gänzlich darin verschwunden ist; dann wäscht man gut aus und trocknet im Dunkeln.

Ist dies geschehen, so räuchert man die Einlagen des Copirrahmens mit Ammoniakdämpfen, legt die Copie in den Rahmen und belichtet. Allmählich tritt die Copie in lilablauem Ton wieder hervor. Schliesslich bemerkt Haugk, dass die rothen Copien durch schweissige Hände leicht verletzbar sind, weshalb er sie mit verdünntem Rohcollodion überzieht. Die lilafarbenen Copien bedürfen keines Schutzes.

Soviel die beiden Autoren. — Da dieselben nichts über den hierbei sich vollziehenden photochemischen Process erwähnen, so will ich denselben, so durchsichtig er auch ist, dennoch hier in Kürze andeuten. In dem mit Chromat getränkten Papier wird durch das Licht die Chromsäure zerstört, an den vom Licht geschützten Partien (den schwarzen Linien des Originals entsprechend) bleibt die Chromsäure erhalten. Wird solches Papier mit Silberlösung behandelt, so bildet sich an jenen Stellen, wo sich Chromsäure vorfindet, rothes chromsaures Silber. Demnach entsteht eine directe positive Lichtpause in rother Farbe. Durch Behandlung mit Chlornatrium verwandelt sich das rothe Silberchromat in weisses Chlorsilber, welches sich im Lichte violett färbt. Natürlich lässt der Process weitere Variationen zu, z. B. das Hervorrufen des Bildes mit Quecksilbernitratlösung statt mit Silberlösung; oder die Ueberführung des rothen Silberchromatbildes in ein schwarzes mittels Schwefelung.

Ein dem Hunt'schen Chromotyp ähnliches Verfahren beschrieben Cros und Vergeraud im Jahre 1883[1]). Sie überziehen Papier mit einer Lösung von 2 Theilen Ammoniumbichromat, 15 Theilen Stärkezucker in 100 Theilen Wasser, trocknen, belichten bis das gelbe Bild auf fahlgrauem Grunde hervortritt und tauchen dann das Papier in Silbernitratlösung (1 : 100), welcher 10 Proc. Essigsäure zugesetzt sind. Es entsteht an den vom Lichte geschützten Stellen ein rother Niederschlag von Silberchromat. Das rothe Bild kann im Sonnenlichte oder mittels Reductionsmittel geschwärzt werden.

Die Reactionen, nach welchen ein Lichtbild auf chromsauren Salzen durch andere Metallsalze sichtbar gemacht werden kann, wurden schon von E. Kopp im Jahre 1865 beschrieben[2]).

---

1) Phot. Archiv 1863. S. 64. — Cros und Vergeraud nahmen unter dem 18. Mai 1883 ein englisches Patent, Nr. 2495, auf dieses Lichtpausverfahren. (Abridgements of Specific. Photogr. 1877—1883. IIIa, S. 114.)

2) E. Kopp (Chem. Centralbl. 1865. S. 383. Polytechn. Centralbl. 1865. S. 187) bemerkt, dass chromsaures Kaliammoniak auf Papier beim Belichten sich zersetzt und braunes $CrO_2 (= CrO_3 \cdot Cr_2O_3)$ entsteht.

Ein Chromat-Papier gibt nach dem Exponiren durch 2—3 Minuten in der Sonne ein Bild, welches durch Waschen mit Wasser fixirt wird. Darauffolgendes Baden in

II. Kaliumbichromat und Indigo.

Kaliumbichromat und Indigoschwefelsäure auf Papier färbt sich im Lichte in verschiedenen Nüancen von Grün, wobei sich für die Zeichnung ein dunklerer Ton erzielen lässt, als jener des Grundes. (Becquerel, Dingler, Bd. 74, S. 65.)

III. Kaliumbichromat und rothes Blutlaugensalz.

Die beiden Salze in wässeriger Lösung gemischt geben eine dunkelbraune Lösung. Hunt bestrich ein Papier damit und belichtete es nach dem Trocknen unter einem Kupferstich. Das erhaltene schwache negative Bild wird mit Eisenvitriol positiv mit blauer Farbe (weil nur an den vom Lichte geschützten Stellen das Ferridcyankalium unverändert bleibt), mit Eisenoxydsalzen aber giebt es ein blaues Negativ (weil das Ferridcyankalium im Lichte in Ferrocyankalium übergeht). (Philos. Magaz. 1844. S. 435. Dingler. Bd. 93, S. 44.) Bei diesem Processe scheint das Kaliumchromat ganz überflüssig zu sein. Hunt nannte den beschriebenen Process Chromocyanotypie.

Lösungen von Metallsalzen, welche mit der in CrO_2 enthaltenen Chromsäure ein unlösliches gefärbtes Salz geben, färbt das Bild; so erhält man mit Quecksilber braunrothe, mit Blei und Wismuth gelbe, mit Silber kirschroth gefärbte Bilder. Ist nun von diesen durch sorgfältiges Waschen jede Spur des angewandten Metallsalzes von den weissen Stellen entfernt, so gibt eine Einwirkung von Schwefelwasserstoff für sämmtliche angewendeten Metallsalze mehr oder weniger tiefschwarze Bilder.

SECHSUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

WILLIS' ANILINDRUCK.

Im Jahre 1864 erfand der englische Photograph William Willis einen Lichtpausprocess mittels Chromaten und Anilin, welcher ein englisches Patent (11. Nov. 1864, Nr. 2800) darauf nahm. Das Wesen des Processes besteht (nach der Patentbeschreibung) darin, dass Papier mit einer Lösung von Ammoniumbichromat und Phosphorsäure empfindlich gemacht wurde; man belichtet unter einer Zeichnung, wobei an den belichteten Stellen die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt wird. Setzt man dann das Papier den Dämpfen von Anilin aus, so bilden sich an jenen Stellen, welche Chromsäure enthalten, durch Oxydation des Anilins Anilinfarben. Es entsteht gewöhnlich eine violette Färbung; jedoch wird der Farbenton durch die Anwesenheit von Säuren oder Alkalien verändert.

Willis erwähnte in derselben Patentbeschreibung, dass auch eine Lösung, welche Kupferchromat, Schwefelsäure und Phosphorsäure oder ein Gemisch von Kupferphosphat, Schwefelsäure und Chromsäure enthält, zur Präparation des Papieres benutzt werden könne; ferner, dass Pyrrolbasen (statt Anilin) zum Entwickeln benutzt werden können. Später theilte Willis mit[1]), dass auch Toluidin zum Entwickeln sich eigne und ein orangebraunes Bild entwickle. Der Grund des Bildes trübt sich häufig grünlich und kann durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure geklärt werden.

E. J. Reynolds[2]) empfahl zur Sensibilisirung von Rieves-Papier (Schwimmen während 20 Secunden) eine Lösung von 100 Theilen gesättigter wässeriger Kaliumbichromatlösung und $4\frac{1}{2}$ Theilen concentrirter Schwefelsäure, Belichtungszeit $\frac{1}{3}$ der Zeit, welche man für

1) Phot. Archiv 1865. S. 177.
2) Phot. Archiv 1865. S. 299.

gesilberte Albuminpapiere braucht. Zur Entwickelung dient eine Lösung von 1 Theil Anilin in 6 Theilen Benzol, welche auf Fliess-Papier gegossen wird; dieses kommt in eine Kiste und darüber das belichtete Chromat-Papier. Rohes käufliches Anilin wirkt gut; reines Anilin äussert keine Wirkung. Naphtylamin entwickelt Bilder von schönem Ton sowohl in Dampfform als in der Lösung, in welche die Papiere getaucht werden.

Dawson[3]) benutzte dickes Steinbach-Papier. Zum Empfindlichmachen dienten 5 Theile Ammoniumbichromat, 2—6 Theile Acidum phosphoricum glaciale[4]) und 48 Theile Wasser. Das damit präparirte Papier soll am selben Tage verwendet werden.

H. W. Vogel stellte mehrfach Versuche über den von Willis, Dawson und Reynolds studirten Anilindruckprocess an und entschied sich für ein Gemenge von Kaliumbichromat mit ziemlich viel Phosphorsäure (Phot. Mitth. 1866. Bd. 2, S. 138), und stellte im Verein mit Hollender durch spätere Versuche (Phot. Mitth. 1866. Bd. 3, S. 15) als das beste Verhältniss 1 Theil Kaliumbichromat, 10 Theile Phosphorsäurelösung von 1,124 spec. Gew. und 10 Theile Wasser auf.

Prof. H. W. Vogel empfahl schliesslich folgenden Vorgang: 1 Theil Kaliumbichromat, 10 Theile Phosphorsäure von 1,124 spec. Gew. und 10 Theile Wasser. Darauf lässt man das Papier 1 Minute schwimmen, dann rasch trocknen[5]). Nach der Belichtung unter einer Zeichnung wird mit Anilin, welches mit der 16fachen Menge Benzin verdünnt ist, geräuchert.

Von grosser Wichtigkeit für das Gelingen ist die richtige Belichtungsdauer; bei zu kurzer Belichtung färbt sich auch der Grund, bei zu langer Belichtung entwickelt sich das Bild mit den Anilindämpfen gar nicht oder nur langsam.

Die Belichtungsdauer richtet sich natürlich nach der Dicke und der Durchsichtigkeit des Papieres für das Original und beträgt im zerstreuten Lichte ungefähr

10 Minuten bei Paus-Papier,
1 Stunde „ Zeichen-Papier,
2—3 Stunden „ Kupferstichen auf starkem Papiere.

3) Phot. Archiv 1866. S. 105.

4) Zu wenig Säure gibt ein röthliches Bild, zu viel Säure macht es grün; die richtige Menge violettschwarz.

5) Bei langem Schwimmenlassen des Papieres auf der Chromlösung dringt die letztere zu tief ein und das Papier färbt sich auch auf der Rückseite; zur Vermeidung des Einsinkens der Lösung muss das Papier rasch (am besten bei einem warmen Ofen) getrocknet werden.

Der Sonne ausgesetzt, werden die Copien im dritten Theile der angegebenen Zeit fertig.

Wird zu lange copirt, so sinkt die Zeichnung in das Papier und erscheint auf der Rückseite oder in grösserer Intensität bei der Durchsicht. Oft erscheint auch die Zeichnung auf beiden Seiten, was dann von Vortheil ist, wenn man beim Copiren die Bildfläche des Originals dem lichtempfindlichen Papiere zuwenden musste, da in diesem Falle die Copie auf der Rückseite richtige Stellung hat.

Um für irgend ein Papierpositiv die Expositionszeit zu bestimmen, verfährt man nach Dr. Vogel in folgender Weise[6]): „Man schneidet, wenn das Bild in gelber Farbe sichtbar wird, vom Rande des Chrom-Papieres, d. h. dort, wo es noch unter der zu copirenden Zeichnung liegt, ein Stückchen ab und bringt es in den (später beschriebenen) Räucherkasten; färbt es sich hier binnen 10 Minuten, so ist die Zeichnung noch unterexponirt. Man wiederhole dann nach einiger Zeit die Probe; wenn das Probestückchen sich nicht mehr färbt, ist die Zeichnung ausexponirt und kann geräuchert (siehe unten) werden. Ein im Anilindruck Erfahrener wird diese Probe selten anzuwenden brauchen."

Das Entwickeln geschieht in einem flachen, mit einem Deckel versehenen Kästchen von der Grösse der Copie. An die Innenseite des Deckels befestigt man einige Blätter Löschpapier und begiesst oder bespritzt sie gleichmässig mit einer Lösung von 30—40 g Benzol und 30—40 Tropfen Anilin.

Auf den Boden des Kästchens legt man die Copie und legt den Deckel auf. Je reicher die Lösung an Anilin ist, desto schneller geht die Entwickelung vor sich.

„Das Bild erscheint schon, wenn es nicht überexponirt ist, nach einigen Minuten und nimmt an Intensität fortwährend zu. Seine Farbe ist unrein schwarzblaugrün, wird aber beim Einbringen im Wasser schön blau. Räuchert man sehr lange, so wird der Ton des Bildes mehr blauschwarz und für Porträts geeigneter; räuchert man kurz, so ist er mehr blau. Die Dauer des Räucherns hängt ganz ab von der richtigen Expositionszeit. Zeichnungen, die etwas zu kurz exponirt waren, dürfen nicht zu lange räuchern, weil sich sonst der Grund färben würde; überexponirte Copien geben dagegen erst nach langem Räuchern ein Bild. Eine leichte Ueberexposition und etwas längere Räucherung würde sich für Porträts empfehlen, wenn man einen mehr bräunlich-schwarzen Ton wünscht. Manchmal erscheint das Bild im Waschwasser grün. Dies schadet nicht. Man ist nämlich im Stande, sehr leicht die

6) Schuberth, Das Lichtpausverfahren. 1883. S. 72.

grüne Farbe in Blau überzuführen, wenn man zu dem Waschwasser Ammoniak setzt. Der Farbenton wird nämlich durch Säuren grün, durch Ammoniak (oder Alkalien überhaupt) blau. Nun hat das Baden in Säuren den Vortheil, das Chromoxyd aufzulösen, das sonst im Bilde zurückbleibt und dieses färbt. Es gelingt, den Grund weisser zu bekommen, wenn man die Copie nach dem ersten Waschen in 100fach verdünnte Schwefelsäure bringt, dann wäscht und schliesslich durch Baden in 100fach verdünnter Ammoniaklösung wieder blau färbt. Bei der oben angegebenen phosphorsäurereichen Lösung ist jedoch ein solches Säuren der Copien nicht nöthig. Sie werden ohnehin schon weiss genug, wenn sie nur richtig exponirt sind.

Mitunter erscheinen die Bilder beim Wässern fleckig, obgleich sie vorher vollkommen rein waren. Diese Flecken verschwinden jedoch wieder beim Trocknen. Man wäscht diese in achtmal gewechseltem Wasser und fügt, wenn der Ton grünlich erscheinen sollte, zum vierten Wasser etwas Ammoniak."

Bisher war das Verfahren patentirt und wurde nur vom Patentinhaber ausgeführt; da nun das Patent jetzt erloschen ist, wird dieses Druckverfahren wohl häufiger zur Anwendung kommen, da es zu verschiedenen nützlichen und interessanten Zwecken Verwendung finden kann, und die Bilder sehr dauerhaft sind.

Behandelt man Blätterabdrücke mit schwacher Gallussäure, so werden sie schön dauerhaft grün; durch Waschen kann man nach Belieben die Gallussäure wieder entfernen und man erhält wieder ein schwärzliches Bild.

Zum Gelingen des Anilincopirprocesses ist Feuchtigkeit während des Räucherns mit Anilin erforderlich, sonst entsteht nur ein schwach braunes Bild. Fehlt diese im Raume, so muss man ein Blatt befeuchtetes Fliess-Papier in den Räucherkasten legen; das Bild erscheint dann dunkelviolett (Schultz-Hencke[7]).

A. J. Th. Wild nahm am 2. December 1880 ein englisches Patent, Nr. 5013, auf ein Lichtpausverfahren, welches in seinem Wesen mit dem Willis'schen Verfahren ganz identisch ist.

Anwendung von Vanadinsäure beim Anilindruck.

H. Endemann führte den Gebrauch der Vanadinsäure im Anilinprocess ein; er theilte im „Journal of the americ. Chemical Society", 1886. Bd. 8, S. 189 ein Lichtpausverfahren mittels Anilinschwarz mit, welches auch Halbtonbilder wiedergeben soll. Das Rohpapier muss

7) Phot. Mitth. 1885. Bd. 21, S. 312.

gut geleimt sein; am besten ist ein Ueberzug mit einer Leimlösung von 1 : 50. Nach dem Trocknen wird folgende Lösung aufgetragen: 480 Theile Kochsalz, 480 Theile Kaliumbichromat, $^2/_3$ Theil vanadinsaures Natrium und 9600 Theile Wasser, welche mit einer kalten Mischung von 1000 Theilen Schwefelsäure und 4800 Theilen Wasser versetzt wird. Wenn das damit präparirte Papier trocken ist, so wird es im Copirrahmen unter einer Zeichnung ca. 7 Minuten belichtet. Durch Lichtwirkung geht die Chromsäure in Chromoxyd über, welche sich mit der Schwefelsäure zu Chromsulfat verbindet. — Das Papier wird nun den Dämpfen von 1 Theil Anilin und 50 Theilen Wasser (erwärmt in einer flachen Schale) ausgesetzt, wodurch das Bild braun hervortritt. Um diese Farbe weiter zu entwickeln, bringt man das Papier in einen geschlossenen, mit Wasserdämpfen gesättigten Raum von 24—30 Grad C. durch ungefähr 2 Stunden; die Linien erscheinen schwarz auf grünem Grunde. Man wäscht schliesslich in verdünntem wässerigen Ammoniak (1 Theil Salmiakgeist und 6 Theile Wasser). Die Bedingungen zur Entwickelung von Anilinschwarz sind die Chlorwasserstoffsäure aus dem Kochsalz, Chromsäure und Vanadinsäure.

SIEBENUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

HERSTELLUNG VON EINSTAUBBILDERN AUF PAPIER ODER GLAS.

Verschiedene photographische Methoden der Bilderzeugung, sowohl auf Papier, Glas, als auf Porzellan (darunter auch eingebrannte Emailbilder), lassen sich dadurch herstellen, dass man solche lichtempfindliche Schichten herstellt, welche unter dem Einflusse des Lichtes die Eigenschaft besitzen Feuchtigkeit aufzunehmen und ihre ursprüngliche Klebrigkeit zu verlieren. Bringt man dann trockene feine Farbenpulver oder Emailstaub darauf, so haften diese nur an gewissen Bildstellen und geben ein „Einstaubbild".

Ueber die hierher gehörigen Eigenschaften gewisser lichtempfindlicher Eisenverbindungen (z. B. Ferricitrat, Eisenchlorid und Weinsäure) wurde bereits im Capitel XXVI, S. 202 berichtet. Es bleiben hier noch die lichtempfindlichen Gemische von chromsauren Salzen mit Zucker, Honig, Eiweiss etc. zu erwähnen, welche ihre Hygroscopicität und die damit verbundene Klebrigkeit im Lichte rasch verlieren und eine viel häufigere Anwendung fanden, als die sich analog verhaltenden lichtempfindlichen Eisensalze.

Nachdem Garnier und Salmon in Frankreich im Jahre 1858 die Eigenschaft des citronensauren Eisenoxydes entdeckt hatten, im Lichte nicht nur eine geringere Löslichkeit anzunehmen, sondern auch seine Klebrigkeit und hygroscopischen Eigenschaften zu verlieren, verfolgten sie die analogen photochemischen Reactionen und entdeckten 1859, dass ein Gemisch von Ammoniumbichromat, Zucker und Albumin ähnliche Eigenschaften besitze. Sie benutzten eine Mischung von 30 g Zucker, 30 g Wasser und $7\frac{1}{2}$ g Ammoniumbichromat nebst 10 g Albumin; das damit überzogene Papier wurde getrocknet, unter einem Positive belichtet, mit Elfenbeinschwarz eingestaubt, dann mit Wasser und

verdünnter Schwefelsäure gewaschen. Das schwarze Pulver bleibt sehr lose am Papier haften (und kann mittels Gummilösung befestigt werden). Obschon diese Methode keine Halbtöne der Bilder gab, so erhielten die Erfinder dennoch von der Pariser Photographischen Gesellschaft im Jahre 1859 den zweiten Preis des vom Herzog de Luynes seit 1856 ausgeschriebenen Preises auf ein unvergängliches Copirverfahren. (Den ersten Preis hatte Poitevin, den dritten Pouncy für ihre Kohle-Verfahren erhalten [1]).

Im Juli 1864 beschrieb J. B. Obernetter in „Bollmann's Photogr. Monatsblättern" 1864. S. 52 (Juli-Heft) zwei Methoden zur Herstellung von Kohlebildern mittels des Einstaubprocesses und zwar 1. mit citronensaurem Eisenoxyd (s. S. 204) und 2. mit Gummi und Chromaten. Obschon bei diesem letzteren Processe die Präparation des Papieres mittels Gummi, Honig oder Glycerin und Ammoniumbichromat, sowie das Trocknen, Belichten unter einem Positive und Einstauben mit Lampenruss (oder Cassius-Goldpurpur) ganz analog wie bei dem Garnier-Salmon'schen Verfahren vorgenommen wurde, so findet sich dennoch eine wesentliche Verbesserung darin, dass er das mit Lampenruss eingestaubte Papier zuerst mit einer Collodionschicht überzog, wodurch das eingestaubte Pulver festgehalten wurde; erst hierauf wurde in Wasser gewaschen, das Collodionhäutchen, welches das Pulver sehr festhält, abgelöst und neuerdings auf gelatinirtem Papier aufgetragen. Dadurch wird verhindert, dass Einzelheiten des Bildes beim Waschen verloren gehen.

Auch Julius Leth in Wien theilte im August 1864 in der „Photographischen Correspondenz" (Bd. 1, S. 37) sein Verfahren über Herstellung von Kohlebildern, sowie Emailbilder mittels des Einstaubverfahrens mit. Er löste 3 Theile Gummi arabicum in 72 Theilen Wasser und mischte 1,2 Theile Kaliumbichromat gelöst in 6 Theilen einer Honiglösung (bereitet 1 Theil Honig und 3 Theile Wasser) dazu. Das filtrirte Gemisch wurde auf eine erwärmten Glasplatte aufgetragen, der Ueberschuss ablaufen gelassen, und über einer Spiritusflamme bei mässiger Wärme getrocknet. Man exponirt unter einem Glaspositiv (15—90 Secunden in der Sonne, 2—15 Minuten im Schatten) und entwickelt dadurch, dass man die exponirte Platte mit einer trockenen, feingepulverten Farbe bedeckt, welche an allen vom Lichte nicht getroffenen Stellen haftet; der Ueberschuss des Farbepulvers wird mit einem Pinsel entfernt und es bleibt eine positive Copie sichtbar. Hierauf übergiesst man mit Rohcollodion, trocknet, legt die Platte in

1) Bull. Société franç. Phot. 1859. S. 149.

verdünnte Salpetersäure (1 : 4) bis die gelbe Farbe verschwunden ist, wäscht mit Wasser und schliesslich in Wasser, dem etwas kohlensaures Ammoniak zugesetzt ist. Man trocknet nur die Ränder der das Bild tragenden Collodionhaut, hebt dieselbe ab, wonach sie frei im Wasser schwimmt und auf einem mit Kleister bestrichenen Papier aufgefangen wird. Solche Bilder zeigen hübsche Halbtöne.

Diese Methode der Herstellung positiver Bilder (Kohlebilder, Einstaubbilder) auf Papier hat sich nicht eingebürgert, sondern wurde durch den gewöhnlichen Pigmentdruck (Kohleverfahren mit Gelatine und Chromaten) verdrängt. Auch die von Leth vorgeschlagene Uebertragung derartiger Bilder auf Holzstöcke zum Zwecke der Photoxylographie (s. Martin's „Emailphotographie". 1872. S. 333) ist nicht auf die Dauer in Anwendung gekommen.

Dagegen hat dieses Einstaubverfahren bei Anwendung von gepulverten Emailfarben (Schmelzfarben auf Porcellan) eine vollkommene Ausbildung und häufige Anwendung erfahren zur Herstellung eingebrannter Emailbilder.

Ferner hat es J. B. Obernetter ausgearbeitet zur Herstellung von Duplicatnegativen oder verkehrten Copienegativen für Lichtdruck, indem er derartige Einstaubbilder mittels Graphitstaub herstellte und dann auf Glasplatten übertrug. Er erhielt für dieses Verfahren im Jahre 1874 die goldene Medaille der Wiener Photographischen Gesellschaft[2]), da sich hiermit Negative vollkommen vervielfältigen lassen und die Copienegative ebenso gute Abdrücke geben wie die Originalplatten.

Herstellung von Duplicatnegativen mittels des Einstaubprocesses.

Obernetter beschreibt sein Verfahren a. a. O. folgendermassen. Eine neue geputzte Spiegelplatte wird mit folgender Lösung (wie beim „Collodioniren") übergossen: 4 g Dextrin, 5 g weisser Zucker, 2 g Ammoniumbichromat, 100 g Wasser und 2—8 Tropfen Glycerin[3]); diese Lösung wird filtrirt und hält sich einige Tage lang.

Man übergiesst die Glasplatte damit, lässt den Ueberschuss an einer Ecke ablaufen und trocknet in einem Trockenofen wagrecht bei 40 bis 60 Grad R. Nach 5—10 Minuten ist die Lösung spiegelglatt getrocknet. Noch warm exponirt man in einem Copirrahmen unter einem Negative im zerstreuten Lichte 5—15 Minuten. Die Expositionszeit ist die rich-

2) Phot. Corresp. 1874. S. 2, 8 und 29.

3) Der Glycerinzusatz wird je nach dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft verändert; im Sommer bei feuchter Witterung kann er ganz wegbleiben, im Winter sind 8 Tropfen nöthig.

tige, wenn das Bild schwach sichtbar wird. Nach dem Exponiren legt man die Platte wieder in den Trockenofen, bis sie etwas wärmer als die Luft in dem Operationslocale ist. Hierauf legt man sie in einem nicht zu hellen Zimmer auf ein Blatt weisses Glacé-Papier, taucht einen feinen Staubpinsel in feinst geschlemmten Graphit[4]) und reibt denselben vorsichtig auf der Platte auseinander; durch leichtes Anhauchen lässt sich das Annehmen des Graphits beschleunigen. Ist die gewünschte Kraft erzielt, so staubt man vollständig ab (es muss das Bild nunmehr schön sichtbar sein). Man übergiesst jetzt mit $1^1/_2$ bis 2 Proc. Wolle enthaltendem Rohcollodion, schneidet nach dem Erstarren desselben die Ränder mit einem scharfen Messer ein, und legt es in gewöhnliches Wasser. Nach 2—5 Minuten hat die Collodionhaut mit dem Bilde sich vom Wasser abgelöst; diese wird nun sogleich unter dem Wasser auf eine Glasplatte gelegt, mit dieser herausgehoben und zum Schutze gegen Verletzungen mit einer dünnen Gummilösung (1 : 50) übergossen; man lässt freiwillig an der Luft trocknen und firnisst mit Negativlack. Die so hergestellten Copien sind äusserst zart und reich an Halbtönen. Mittels dieser Methode können auch Glasstereoscopen hergestellt werden.

J. B. Obernetter arbeitete diese Art des Einstaubverfahrens auch für Emailphotographie aus[5]).

4) Der richtige Graphit ist die Hauptsache! Man erhält zwar mit jeder Sorte brauchbare Platten, aber der beste ist der echte sibirische, feinst geschlemmt, zu beziehen von Faber in Stein bei Nürnberg.

5) Phot. Corresp. 1874. S. 29.

ACHTUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

SOBACCHI'S ANTHRAKOTYPIE.
(LICHTPAUSEN MITTELS EINSTAUBEN AUF GELATINE- ODER EIWEISSPAPIER.)

Während bei den im vorigen Capitel beschriebenen Einstaubverfahren die Hauptbestandtheile: zuckerhaltige Mischungen mit einem Zusatz von chromsauren Salzen waren, welche schon beim blossen Anhauchen an gewissen Bildstellen klebrig werden, wird bei Sobacchi's Verfahren ein Gemisch von Gelatine mit chromsauren Salzen verwendet, welches erst dann klebrig wird, wenn man es durch kurze Zeit in heisses Wasser taucht.

Im Jahre 1879 beschrieb Dr. Alexander Sobacchi in Lodi in seiner Broschüre „La fotantracografia alla portata di tutti" ein Verfahren zur Herstellung positiver Lichtpausen. Das Princip der „Photanthrakographie", wie Sobacchi das Verfahren nennt, oder der „Anthrakotypie", wie es G. Pizzighelli benennt, besteht in folgendem:

Die Photanthrakographie im Allgemeinen basirt auf der Eigenschaft der unbelichtet gebliebenen Theile eines Chromgelatinebildes in lauwarmem Wasser (auch schon in kaltem) aufzuschwellen und hierbei etwas klebrig zu werden, so dass sie hierdurch geeignet sind, Staubfarben festzuhalten, während die belichteten Theile eine hornartige, gegen kaltes und lauwarmes Wasser indifferente Beschaffenheit annehmen und jede Klebrigkeit verloren haben.

Wird daher ein mit Chromgelatine überzogenes Papier unter einem Positive, sei es nun eine Zeichnung auf Papier oder ein photographisches Diapositiv auf Glas, oder endlich irgend ein Gewebe, Spitze, Pflanzenblatt etc., im Copirrahmen belichtet und zwar bis zum Erscheinen des schwach sichtbaren negativen Bildes (Gelb auf bräunlichem Grunde), so werden nach der Behandlung mit lauwarmem Wasser durch die darauf folgende Manipulation des Einstaubens die durch die Linien der Zeichnung vor der Lichteinwirkung geschützt gewesenen Stellen gefärbt.

während die belichteten unverändert bleiben werden; man erhält somit von einem Positive wieder ein Positiv und zwar in der Farbe des Originals oder nach Belieben in jeder anderen Farbe.

Wir geben die Beschreibung dieses Verfahrens nach der Abhandlung von G. Pizzighelli in der „Photographischen Correspondenz" 1880 über diesen Gegenstand.

I. Beschaffenheit der zu reproducirenden Objecte.

Zur Vervielfältigung nach dem Anthrakotypverfahren sind geeignet:

a) Pläne, Zeichnungen, Karten, Schriftstücke etc., die nicht auf allzustarkem, fleckigem oder stark vergilbtem Papiere sich befinden. Am schönsten werden wohl die Copien, wenn das Original auf dünnem Papiere, am besten Paus-Papier, ausgeführt wurde, denn man muss, um die Copie in richtiger Lage zu erhalten, durch das Papier, auf welchem die Zeichnung ausgeführt ist, copiren. Die Copien werden daher um so schärfer, je dünner und durchsichtiger die zwischen Zeichnung und empfindlicher Schicht liegende Papiermasse ist.

Um jedoch auch von Zeichnungen auf dickem Papiere scharfe Copien zu erhalten, muss man eine Zwischenmanipulation einschalten. Man macht nämlich zuerst ein verkehrtes Bild auf dünnem gelatinirten Papiere, indem man die Bildseite mit der empfindlichen Schicht in Contact bringt und benutzt dieses verkehrte Bild dann als Original, um in derselben Weise eine Copie in richtiger Lage zu erhalten.

Bezüglich der Ausführung der Zeichnung muss hier bemerkt werden, dass die absolute Undurchsichtigkeit der Linien unbedingt nicht nothwendig ist, denn das Verfahren gibt graue Linien ebenso gut wieder, wie schwarze; natürlich werden erstere genau so, wie sie im Originale waren. Man kann daher auch Bleistiftzeichnungen reproduciren und darin liegt ein grosser Vorzug des Verfahrens gegenüber allen anderen Lichtpausverfahren.

b) Spitzen, Gewebe, Pflanzenblätter, überhaupt jeder blattförmige Körper etc.

c) Photographische Negative in Strichmanier.

II. Bereitung des Gelatine-Papieres.

Man kann jedes gut geleimte Papier benutzen, am besten eine stärkere Sorte von photographischem Rives- oder Steinbach-Papier. Dieses Papier wird nach einer der unten stehenden Methoden mit Gelatine überzogen.

Erste Methode. Man löst 1 g Gelatine in 30 ccm warmem Wasser auf, filtrirt durch Leinwand in eine Zinktasse, welche in einer

zweiten, etwas grösseren Zinktasse so aufgestellt wird, dass die Böden beider Tassen 2 cm von einander abstehen. Der Zwischenraum zwischen beiden Tassen wird mit warmem Wasser gefüllt, welches durch eine untergestellte Flamme auf der constanten Temperatur von ca. 45 bis 50 Grad C. erhalten wird. Behufs Gelatinirung werden nun die Bogen, ähnlich wie beim Sensibilisiren der photographischen Papiere, an zwei gegenüberliegenden Seiten oder Ecken gefasst, der mittlere Theil gesenkt, bis er das Bad berührt und beide Enden langsam bis zur Oberfläche der Lösung herabgelassen.

Da sich bei dieser Manipulation fast immer Luftblasen unter dem Papiere bilden, wird man vorsichtig der Reihe nach alle 4 Ecken aufheben, bis man einen entsprechenden Theil der unteren Papierfläche übersehen kann und die eventuell vorhandenen Luftblasen durch einfaches Betupfen mit der Fingerspitze oder einem spitzen Hölzchen zum Platzen bringen. Das Schwimmenlassen dauert 1—3 Minuten und richtet sich nach der Papierdicke, und zwar bei dickem Papier länger als bei dünnem, weil bei ersterem eine grössere Menge Lösung aufgesaugt wird als bei letzterem. Hierauf wird nun der Bogen an zwei Ecken langsam in die Höhe gezogen, etwas abtropfen gelassen und zum Trocknen aufgehängt. Das Aufhängen kann bewerkstelligt werden, entweder mittels an gespannten Schnüren gereihten amerikanischen Papierklammern oder durch Anheften der Bogen mittels Heftnägeln an eine Latte oder an eine Tischkante. Das Trocknen dauert in einem gut erwärmten Locale ca. 5—6 Stunden; gewöhnlich sind die Vormittags präparirten Papiere Nachmittags oder Abends schon trocken.

Die getrockneten Bogen werden nun flach aufeinander gelegt und ca. 12 Stunden zwischen zwei Reissbretter gepresst, um die beim Trocknen sich bildenden Krümmungen zu beseitigen: hierauf wird zum zweiten Gelatiniren geschritten, welches in derselben Weise geschieht, wie eben beschrieben wurde, nur mit der Vorsicht, nunmehr beim Aufhängen jene Seite nach oben zu richten, welche bei der vorhergegangenen Gelatinirung nach unten lag, um hierdurch die Dicke der Schicht zu egalisiren.

Zweite Methode. Die Verhältnisse der Gelatinelösung sind gleich denen der vorigen Methode, nämlich auf 1 g Gelatine 30 ccm Wasser.

Nach der Lösung wird die Gelatine in ein Becherglas filtrirt, welches während des Gebrauches in warmem Wasser verbleibt.

Das zu gelatinirende Papier wird, ein Bogen nach dem andern, in eine mit gewöhnlichem Wasser gefüllte Tasse getaucht und nach Vertreiben der Luftblasen zum Einweichen darin gelassen. Unterdessen werden dicke Glasplatten (auch Metallplatten oder Reissbretter) von der

Grösse der Papierbogen horizontal gestellt; die gut geweichten Bogen werden nun auf die Glasplatten gelegt, darüber kommt ein Stück Kautschuktuch oder Wachstaffet und durch Streichen mittels eines Quetschers (wie beim Pigmentdruck) oder Darüberrollen einer Lederwalze das zwischen Papier und Platte vorhandene Wasser sowie jede Luftblase ausgequetscht. Hierauf werden die Ränder des Papieres auf ca. 1 cm rundherum aufgebogen, um gleichsam eine Schachtel zu bilden, welche ein Ueberfliessen der Gelatine über die Papierränder verhindert; bei dünnem Papiere müssen die aufgebogenen Ränder durch dahintergelegte Holzleisten in ihrer Lage gehalten werden.

Die warme Gelatinelösung wird nun längs des einen Randes des Papieres aufgegossen und durch Neigen der Platte sowie Nachhelfen mit einem Pinsel oder mit dem Finger auf dem ganzen Bogen ausgebreitet; ist dies geschehen, so wird die Platte in die horizontale Lage zurückgeneigt und zur Präparirung eines zweiten Bogens geschritten. Nach Präparirung des dritten Bogens, also nach ca. 15 Minuten, ist gewöhnlich die Gelatineschicht des ersteren bereits erstarrt; man kann ihn nun vorsichtig von der Platte abheben und auf ein Spagatgitter zum Trocknen legen. So verfährt man mit allen übrigen Bogen. Haben selbe auf dem Spagatgitter einen Theil ihrer Feuchtigkeit verloren, so können sie ohne Gefahr des Zerreissens auf die bei Methode I erwähnte Art zum vollständigen Trocknen aufgehängt werden.

Zur Bestimmung der auf einen Bogen entfallenden Gelatinemenge rechnet man auf 1 qcm Papieroberfläche 0,062 ccm Lösung.

Pizzighelli gibt der zuletzt beschriebenen Methode den Vorzug vor der ersteren, da man bei jener die Gewissheit habe, immer dieselbe Menge Gelatine auf den Bogen zu erhalten, während man nach der ersten Methode zu sehr von der herrschenden Temperatur abhängt, welche das schnellere oder langsamere Erstarren und daher das mehr oder weniger vollkommene Abfliessen der Gelatinelösung vom Papier beeinflusst. Bei Anwendung der ersten Methode ist man daher genöthigt, die Stärke der Gelatinelösung den jeweiligen Temperaturverhältnissen anzupassen, welcher Umstand jedenfalls nicht zur Vereinfachung der Arbeit beiträgt.

Die auf die eine oder andere Art präparirten Gelatine-Papiere lassen sich beliebig lange unverändert aufbewahren, natürlich sind sie hierbei vor Feuchtigkeit wohl zu bewahren.

III. Sensibilisirung des Papieres.

Zur Sensibilisirung dient eine 4procent. Lösung von doppeltchromsaurem Kali in gewöhnlichem Wasser. Wünscht man eine schnelleres

Trocknen des Papieres, so kann ca. der dritte Theil der nöthigen Wassermenge durch gewöhnlichen Spiritus ersetzt werden. Zum Gebrauche wird das kühl erhaltene Bad in eine Zinktasse filtrirt und jeder Gelatinebogen durch Eintauchen ca. 1—2 Minuten lang sensibilisirt. Während des Badens sollen die Bogen öfters umgewendet und mit einem Haarpinsel von den adhärirenden Luftblasen befreit werden.

Nach beendeter Sensibilisirung wird der Bogen aus der Lösung genommen und zum Trocknen aufgehängt; für feinere Arbeiten kann zur Erzielung einer glatten Oberfläche des sensibilisirten Papieres dasselbe nach dem Baden mit der Gelatineseite nach unten auf eine sehr reine und mit Talk (auch Wachs oder alkoholische Ochsengallelösung 1 : 10) eingeriebene Glasplatte aufgequetscht und darauf zum Trocknen stehen gelassen werden. Vor dem Gebrauch wird der Bogen an den Rändern eingeschnitten und vom Glase abgehoben. Hierdurch wird zwar die Zeit des Trocknens, welche sonst 3—4 Stunden dauert, etwas verzögert, man erhält aber eine spiegelglatte Oberfläche, welche ermöglicht, die empfindliche Schicht in den innigsten Contact mit der Zeichnung zu bringen.

Die ganze Manipulation des Sensibilisirens kann in einem gewöhnlichen Zimmer vor sich gehen, da, wie bekannt, die Chromgelatine im nassen Zustande sehr wenig lichtempfindlich ist. Das Trocknen jedoch muss in einem dunkeln Raume geschehen, da das sensibilisirte Papier im trockenen Zustande bedeutend lichtempfindlicher als Silberpapier ist.

Die sensibilisirten Bogen lassen sich, gut verwahrt, über eine Woche aufbewahren, besonders wenn man in den Behälter, in welchem sie sich befinden, einige Stückchen Ammoniumsesquicarbonat legt, so dass das Papier sich in einer Ammoniakatmosphäre befindet. Immerhin wird es gut sein, sie bald zu verbrauchen, da mit frischen Papieren die Resultate immer besser ausfallen als mit älteren.

IV. Copiren des Bildes.

Das Einlegen in den Copirrahmen geschieht auf die bekannte Weise, nur achte man, dass sowohl das Original als das für die Copie bestimmte sensibilisirte Papier faltenlos aufliegen; dasselbe gilt von anderen Gegenständen, als Spitzen, Geweben etc.; besonders bei letzteren Gegenständen, welche stellenweise Erhabenheiten oder kleine Knoten besitzen, muss der Druck etwas erhöht und auf einen recht weichen Pressbausch gesehen werden; eine mehrfache Lage Tuch oder eine dicke Lage vulcanisirten Kautschuks wird hier die besten Dienste leisten. Die Expositionszeit richtet sich, wie selbstverständlich, nach der Dicke des Papieres, auf welchem die Zeichnung ausgeführt ist und nach den

jeweiligen Lichtverhältnissen. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass bei Glaspositiven in der Sonne 12—15, bei Papierpositiven auf Paus-Papier 20—25, bei solchen auf dickem Papier 40—60 Secunden genügen werden; im zertreuten Lichte dauert das Copiren jedenfalls länger. Im Allgemeinen kann die Exposition im Lichte durch Nachsehen regulirt werden. Sobald das Bild schwach sichtbar, lichtgelb auf bräunlichem Grunde erschienen ist, muss die Exposition abgebrochen werden. Im Uebrigen ist Ueberexposition weniger nachtheilig als Unterexposition, weil im ersten Falle bei den später zu beschreibenden Operationen das Bild noch recht gut gerettet werden kann, während im zweiten Falle dasselbe als verloren zu betrachten ist.

V. Entwickelung des Bildes.

Die copirten Bilder werden in eine Tasse mit gewöhnlichem kalten Wasser gelegt und zum Waschen beliebig lange darin belassen; von Zeit zu Zeit wird das Wasser gewechselt, sofern es sich durch das gelöste Chromatsalz zu stark gelb gefärbt haben sollte.

Behufs Entwickelung wird jedes Bild für sich aus dem kalten Wasser genommen, etwas abtropfen gelassen und rasch in eine Tasse mit lauwarmem Wasser von ca. 28—30 Grad C. auf eine, höchstens 2 Minuten getaucht; hierbei tritt die bereits erwähnte Erscheinung ein, dass die durch die Linien der Zeichnung vor Lichteinwirkung geschützt gewesenen Bildpartien, welche bereits im kalten Wasser reliefartig hervorgetreten sind, sich etwas erweichen und klebrig werden.

Der Bogen wird nun aus dem lauwarmen Wasser genommen und auf eine ebene Unterlage (Glas-, Metall- oder Holzplatte) gelegt und entweder mittels Saug-Papier oder ähnlich wie beim Lichtdrucke, durch Abtupfen mittels eines weichen Lappens und Darüberrollen einer mit Rehleder überzogenen Griffwalze von der überschüssigen Feuchtigkeit befreit.

Die vorher feinst geriebene Staubfarbe wird jetzt durch ein feines Gazesieb auf das Blatt gestreut und mittels eines weichen Marderpinsels durch kreisförmige Bewegungen über die Linien der Zeichnung geführt. Bei dieser Operation adhärirt die Staubfarbe an den Linien der Zeichnung und indem sie selbe färbt, während der Papiergrund unverändert bleibt, erscheint ein positives Bild auf lichtem Grunde. Gewöhnlich tont der Papiergrund auch etwas, da die Exposition zu kurz ist, um ein vollständiges Unlöslichwerden desselben zu bewerkstelligen, man hätte denn eine so dichte Zeichnung, dass man die Copirzeit bis zum vollständigen Unlöslichwerden der belichteten Theile verlängert, ohne befürchten zu müssen, dass durch die Linien der

Zeichnung eine Lichtwirkung stattfinden könnte. Dieser Ton, sofern er nicht von Untercopirung herrührt, schadet aber gar nicht, wenn er auch, wie dies bei manchen Farben der Fall ist, ziemlich dunkel erscheint; denn beim später erfolgenden Waschen wird er ohnehin vollständig entfernt.

Nach vollendetem Einstauben wird das Bild an einem warmen Orte getrocknet und zwar im Sommer an der Sonne, im Winter in der Nähe des Ofens oder in einem Trockenkasten. Dies geschieht zu dem Zwecke, um die Gelatine etwas mehr zu erweichen, so dass sie die nur lose adhärirenden Farbtheilchen durch oberflächliche Schmelzung und nachheriges Trocknen gleichsam in sich einschliesst und festhält. Man möge sich hüten, die Temperatur übermässig zu erhöhen (Maximum 60 Grad C.), da sonst die Gelatineschicht vom Bogen abfliessen würde. Nach dem vollständigen Trocknen werden die Copien in kaltes Wasser getaucht und wenn sie sich darin flach gelegt haben, auf eine ebene Unterlage gebracht und mit einem nassen, weichen Schwamme von der überflüssigen Farbe befreit. Treten bei dieser Operation die Linien rein und gleichmässig gefärbt vom weissen Grunde hervor, so wird das Bild zum Trocknen aufgehängt und kann als vollendet betrachtet werden. Sollte aber stellenweise die Farbe nicht adhärirt haben, oder überhaupt ungleichmässig aufgetragen erscheinen, oder endlich die Farbe überhaupt zu wenig adhärirt haben, so kann die Operation des Einstaubens wiederholt werden und zwar so oft, bis das erhaltene Resultat ein befriedigendes geworden. Bei einigen Farben, besonders bei solchen, welche wenig Neigung haben, an die Gelatine zu adhäriren, wird man immer genöthigt sein, die Einstauboperation zu wiederholen.

Ursachen des schlechten Anhaftens der Farbe können sein:

1. Beschaffenheit der Farbe, wie bereits oben bemerkt wurde.
2. Uebercopirung bei nicht ganz oder nur theilweise undurchsichtigen Linien der Originalzeichnung.
3. Aelteres Papier, bei welchem durch schon eingeleitete Reduction des Chromsalzes die Gelatine etwas unlöslich geworden ist.
4. Ungleiche Leimung des Papieres, wodurch stellenweise durch Einsaugung der Gelatine in den Papierstoff oberflächlich die Schicht etwas dünner geworden ist.

Gegen den ersten und vierten Fehler hilft öftere Wiederholung der Einstauboperation, gegen den zweiten und dritten dasselbe, jedoch mit Erhöhung der Wassertemperatur bis 40 Grad, 50, ja sogar 60 Grad C.

Sollte man nicht Zeit haben, die Bilder an einem und demselben Tage zu copiren und zu entwickeln, so kann letztere Operation auf beliebig lange Zeit hinausgeschoben werden, nur müssen die Bilder im

kalten Wasser vollständig vom löslichen Chromsalze befreit und dann getrocknet aufbewahrt werden.

Zum Einstauben können alle jene Farben benutzt werden, welche auf die Gelatine keine gerbende Wirkung ausüben und lichtbeständig sind. Für schwarze Strichzeichnungen ist der gewöhnliche Flammenruss die geeignetste Farbe. Derselbe kann aber auch durch fein gepulverte Holzkohle ersetzt werden. Auch andere Farben hat man mit recht gutem Erfolge verwendet, so z. B. Graphit, Ultramarinblau, Ultramaringrün, Sepia, Zinnober, Gold- und Silberbronce. Weisse Staubfarben eignen sich weniger zum Einstauben auf schwarzem Grunde, da sie zu wenig decken und die Zeichnung statt weiss nur grau erscheint.

(Ein Uebelstand der Anthracotypie liegt darin, dass die gelatinirten Papiere sich von selbst nach dem Trocknen aufrollen und sehr schwer flach gelegt werden können; dieser Umstand ist so störend, dass man andere Lichtpausmethoden in der Praxis vorzieht.)

VI. Lichtpausverfahren mittels Einstauben auf Chromatalbumin.

Colonel de St. Florent theilt im Bulletin de la Soc. franç. 1886, S. 182 [1]) ein Lichtpausverfahren mit, um Zeichnungen mit schwarzen Linien auf weissem Grunde zu erhalten, welches sehr ähnlich der Anthracotypie ist. Man lässt Albumin-Papier auf Kaliumchromatlösung (1 : 10) sensibilisiren (durch Schwimmen auf der Rückseite), belichtet unter einer Zeichnung, wäscht mit ganz schwach ammoniakalischem Wasser, wodurch die nicht vom Licht getroffenen Stellen klebrig werden und ein aufgestaubtes Farbenpulver festhalten. Fixirt wird mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10), wodurch die Chromsalze entfernt und das vom Licht nicht veränderte Albumin coagulirt wird.

1) S. auch Phot. Wochenbl. 1886. S. 363.

NEUNUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

ITTERHEIM'S NEGROGRAPHISCHES LICHTPAUS-VERFAHREN.

Im Jahre 1880 liess L. von Itterheim ein originelles Lichtpausverfahren mittels Chromgummi patentiren, welches schwarze Linien in fetter Schwärze auf Papier gibt und zwar werden nach einer Zeichnung direct positive Copien erhalten.

Das Princip der Negrographie sowie die Darstellungsmethode ist aus der Patentbeschreibung (deutsches Reichspatent Nr. 10443 vom 24. Februar 1880) deutlich ersichtlich.

Für dieses Verfahren wird ein Papier gewonnen, welches mit Gummi und Kaliumbichromat präparirt ist. Dasselbe wird unter der zu copirenden Pause in ähnlicher Weise belichtet, wie bei dem bekannten Lichtpausverfahren, und hierauf in ähnlicher Weise zur Entwickelung in Wasser gelegt.

Durch das Waschen der Lichtpause im Wasser wird von den vor der Lichteinwirkung geschützt gewesenen Stellen das lichtempfindliche Präparat entfernt, und an diesen Stellen das Papier blossgelegt und zur Aufnahme von fetter Schwärze oder fetter Farbe geeignet gemacht.

Wenn daher jetzt die ganze Fläche mit einer fetten Schwärze oder fetten Farbe bestrichen, und das Papier hierauf in einem schwach gesäuerten Bade gewaschen wird, so bleibt die fette Schwärze oder fette Farbe nur an den früher blossgelegten Stellen haften, während die übrigen geschwärzten Stellen sammt den daselbst befindlichen von der Lichteinwirkung veränderten Substanzen reingewaschen werden.

Erfinder hat ermittelt, dass man nach dem oben erwähnten neuen Verfahren gute Resultate erhält, wenn man in der jetzt zu beschreibenden Art und Weise vorgeht.

Es wird ein gut geleimtes, glattes Zeichenpapier im dunkeln Raume mit einer Lösung, bestehend aus 25 Theilen gutem reinen arabischen Gummi, 100 Theilen gutem destillirten Wasser, 7 Theilen doppeltchromsaurem Kali und 1 Theil absolutem Alkohol bestrichen, und bei mässiger Temperatur getrocknet. Solch präparirtes Papier hält sich, am kühlen und dunkeln Orte aufbewahrt, für längere Zeit brauchbar.

Zur Anfertigung von Copien verfährt man folgendermassen:

Man nimmt ein Stück dieses präparirten Papieres, in der Grösse des zu reproducirenden Planes (dieser Plan muss eine auf weissem Paus-Papier mit kräftigen, vollkommen undurchsichtigen Linien erstellte Pause sein), legt dieses in einen photographischen Copirrahmen derart, dass die Pause mit der rechten Seite auf dem Glase, und auf jener das lichtempfindliche Papier zu liegen kommt, presst dies beides zusammen, und belichtet im Zimmer bei gedämpftem Lichte ca. 5 bis 10 Minuten die Zeichnung (zur Beurtheilung bedient man sich am besten des Dr. Vogel'schen Photometers, oder des von dem Erfinder verbesserten Photometers [1]). Man nimmt sodann das präparirte Papier aus dem Rahmen, bringt es in eine Tasse mit reinem, nicht zu kaltem Wasser, und spült das Blatt gut ab, nimmt es, sobald sich die Linien der Zeichnung tief reliefartig zeichnen, aus dem Bade, trocknet mit Fliess-Papier die Zeichnung ab und lässt dann das Blatt vollkommen austrocknen. Sobald das Blatt vollkommen trocken ist, wird dasselbe mit einer Schwärze, bestehend aus 5 Theilen ordinärem Schellack, 100 Theilen absolutem Alkohol und 15 Theilen äusserst fein zerriebener Rebenschwärze mittels eines Schwammes eingeschwärzt und zum Abwaschen in ein Bad, enthaltend 2—3 Proc. Schwefelsäure, gebracht; in diesem bleibt das Bild so lange liegen, bis sich die Schwärze mittels einer Bürste leicht herunterbürsten lässt. Es treten sodann alle Linien der Zeichnung schwarz auf weissem Grunde hervor, und das gewonnene Bild erhält vollkommen das Aussehen einer guten Autographie, nur mit dem Unterschiede, dass die Zeichnung nach keiner Seite verzogen, sondern vollkommen dem Originale gleich ist.

Patent-Ansprüche:

1. Ein Verfahren zur Gewinnung von Lichtpausen in fetter Schwärze oder fetter Farbe, bestehend darin, das lichtempfindliche Papier nach dem Belichten zuerst in Wasser auszuwaschen, hierauf mit fetter Schwärze oder fetter Farbe zu bestreichen und schliesslich in einem gesäuerten Bade reinzuwaschen.

---

1) Gelatinefolien in Chromat getränkt. Man copire bis selbe 14 Grad zeigen.

2. Die zur Präparirung des Papieres benutzte Lösung, bestehend aus arabischem Gummi, destillirtem Wasser und Kaliumbichromat.
3. Die zur Schwärzung des Papieres benutzte Schwärze, bestehend aus Schellack, Alkohol und Rebenschwärze.

(Dieses Verfahren liefert sehr schöne und haltbare Lichtpausen, welche leicht in beliebiger Grösse hergestellt werden können, einen ganz reinweissen Grund geben; die Papiere rollen sich nicht von selbst auf, wie die Anthracotypien. Die Negrographie wird gegenwärtig nur von dem Patentinhaber in Wien ausgeübt.)

VIERZIGSTES CAPITEL.

DIE PLATINOTYPIE.

Die Platinotypie oder der Platindruck beruht auf der Reduction des Ferridoxalates oder seiner Doppelsalze im Lichte zu Ferrooxalat und der Fähigkeit dieses Ferrooxalates bei Gegenwart von Kalium- oder Ammoniumoxalat Platinsalze zu Platinschwarz zu reduciren. Am leichtesten gelingt dies mit Kaliumplatinchlorür:

$$6\,(C_2O_4Fe) + 3\,(K_2PtCl_4) = 3\,Pt + 2\,(C_2O_4)_3Fe_2 + Fe_2Cl_6 + 6\,KCl$$

Ferrooxalat Kaliumplatinchlorür Platin Ferridoxalat Ferrichlorid Chlorkalium.

Die Platinotypie wurde im Jahre 1873 von William Willis erfunden und unter dem Namen „photochemischer Druck" am 5. Juni 1873 in England patentirt (Nr. 2011). Er beschrieb sein Verfahren in der Weise, dass er Papier, Holz etc. mit einer Mischung von Ferrioxalat oder -Tartrat mit Platin-, Iridium-[1]) oder Goldsalzen überzog und nach dem Belichten unter einem Negative in Kaliumoxalat oder Ammoniumoxalat getaucht wurde, worin sich das Bild entwickelt. Als Platinsalz verwendete er Kaliumplatinchlorür oder -Chlorid oder auch Platinbromid.

In einem Verbesserungspatent vom 12. Juli 1878 (Nr. 2800) ergänzte Willis seine Methode darin, dass er Papier mit 15 Theilen Kaliumplatinchlorür, 70 Theilen Ferridoxalat, etwas Oxalsäure und Bleichlorid (oder Iridium- und Quecksilbersalzen) präparirte und zum Entwickeln der belichteten Papiere eine Mischung von Kaliumoxalat mit Kaliumplatinchlorür verwendete.

In seinem späteren Patent vom 15. März 1880 (Nr. 1117), liess Willis alle diese Zusätze von Bleisalzen etc. zu der empfindlichen Schicht weg; er vermehrte den Gehalt der empfindlichen Eisen-Platin-

1) Nach Pizzighelli und Hübl geben Iridiumsalze bei diesem Process kein Bild, dagegen geben Palladiumsalze hübsche braune Bilder.

mischung an Platinsalz und umging dadurch die Beimengung dieses Salzes in die Entwickelungsflüssigkeit; er erwähnte ferner, dass als Entwickelungsflüssigkeit nicht nur Kaliumoxalat, sondern auch weinsaures, citronensaures, essigsaures und phosphorsaures Natrium oder Kalium etc. benutzt werden können. (Pizzighelli und Hübl machten hierüber weitere Studien[2]).

Nach dem Platinotypprocess wurden in London unter der Mitwirkung des Erfinders sehr schöne Photographien hergestellt, ohne dass ein sicheres Verfahren zur Herstellung solcher Bilder allgemein bekannt gewesen war.

Dr. Koninck[3]) hat ein dem Verfahren Willis ähnliches angegeben, in welchem an Stelle des Platinchlorürs, Platinchlorid verwendet erscheint. Dr. Koninck konnte nach seinen Aussagen jedoch nur graue Bilder erhalten, welche Erscheinung darin ihren Grund hat, dass das Platinchlorid stets stark sauer ist, eine Eigenschaft, welche einen vollständigen Reductionsprocess verhindert.

Diese Behauptung wird auch durch die weitere Bemerkung Koninck's bestätigt, dass bei Anwendung einer mit Aetznatron alkalisch gemachten Seignettesalzlösung bessere Resultate erzielt werden.

In analoger Weise wurde 1880 auch von Roppe[4]) versucht, in Willis' Platinverfahren das wenig bekannte Kaliumplatinchlorür durch das leichter zu beschaffende Platinchlorid oder dessen Natriumdoppelsalzes zu ersetzen, um hierdurch dieses Verfahren auch weiteren Kreisen leichter zugänglich zu machen.

Roppe fügte, ebenso wie Willis in seinem zweiten Verfahren, der Entwickelungslösung eines der früher erwähnten Platinsalze hinzu. Dieser Operationsmodus hat aber den bedeutenden Nachtheil, dass besonders bei platinarmen Entwickelungsbädern das gebildete Eisenoxydulsalz früher aufgelöst wird, ehe es noch die vollständige Reductionsarbeit geleistet hat, dass es daher schwierig ist, den Bildern genügende Kraft zu geben.

Erst durch die von der Wiener photographischen Gesellschaft preisgekrönte Arbeit von J. Pizzighelli und Baron Hübl, welche im

---

2) Es wirken ausser den oben genannten Salzen borsaure, benzoësaure und bernsteinsaure Alkalien, sowie kaustische Alkalien oder Alkalicarbonate als starke Entwickler, weil sie aus dem im Lichte gebildeten Ferrooxalat das kräftig reducirende Eisenoxydul ausscheiden. (Die Platinotypie, 1883. S. 28.)

3) Phot. Mittheil. Bd. 16, S. 73.

4) Phot. Correspondenz 1880. S. 38. Aus dem Bull. de l'Assoc. Belge de Phot. Bd. 6, S. 302.

Jahre 1882 erschien[5]), wurde das Verfahren genau veröffentlicht, wobei das Willis'sche Princip festgehalten wurde, dass das Platinotyp-Papier mit Ferridoxalat und Kaliumplatinchlorür präparirt und nach erfolgter Belichtung mittels Kaliumoxalat entwickelt wurde. Durch Anwendung von Doppelsalzen des Ferridoxalates hatten die Autoren damals keine guten Resultate erzielt (a. a. O. S. 25). Im Jahre 1887[6]) fand aber Pizzighelli die Bedingungen, in welchen Doppelsalze des Ferridoxalats bei der Präparation des Platinotyp-Papieres gute Dienste leisten und bemerkte, dass durch Beimengung von Natriumoxalat etc. in die empfindliche Schicht die reducirende Kraft des im Lichte entstandenen Ferrooxalates derartig gesteigert wird, dass bei weiterer Anwendung einer Entwickelungsflüssigkeit ein schwarzes Platinbild entsteht.

Pizzighelli und Hübl[7]) prüften die Lichtempfindlichkeit einiger Eisensalze beim Platinotypprocess:

„Lösungen von organischen Eisensalzen[8]) wurden mit der gleichen Menge Kaliumplatinchlorür versetzt, auf Papier aufgetragen und Streifen hiervon nach dem Trocknen gleich lange unter einer Papierscala insolirt. Bei der darauf folgenden Entwickelung mit einer heissen Kaliumoxalatlösung zeigte sich, dass

1. die Schwärzung des mit Ferridoxalat präparirten Streifens bei weitem intensiver und
2. auch die Empfindlichkeit desselben bedeutend grösser war als jene der mit den Tartraten und Citraten präparirten Streifen."

„Versuche mit dem Acetat und dem Formiat ergaben, dass ersteres nur sehr wenig empfindlich ist, und dass letzteres schon nach kurzer Zeit und im Dunkeln die Reduction des Platinsalzes veranlasst. Die Doppelsalze des Ferridoxalates besitzen den grossen Vorzug, dass sie sich leicht in schön krystallisirter Form darstellen lassen, eine Eigenschaft, die dem Ferridoxalat gänzlich abgeht. Es war daher von Wichtigkeit, diese Salze bezüglich ihrer Brauchbarkeit für den Platineisenprocess einer Prüfnng zu unterziehen. Die Anwendung des Kaliumsalzes ist wegen seiner ungenügenden Löslichkeit ausgeschlossen. Doch auch das Natrium- und Ammoniumsalz, über deren Zusammensetzung, namentlich bezüglich ihres Krystallwassergehaltes, die von Dr. Eder durchgeführten Arbeiten (s. S. 180) völlige Klarheit verschafft haben, entsprechen nicht den an sie gestellten Anforderungen, da die mit diesen

5) Pizzighelli und Hübl, die Platinotypie. 2. Aufl. 1883.

6) Phot. Corresp. 1887 u. 1888. — Eder's „Jahrbuch für Photographie f. 1888."

7) Die Platinotypie. 1883. S. 26.

8) Die Concentration der Lösungen wurde derartig gewählt, dass nach der Belichtung auf je ein Molekül Platinchlorür zwei Moleküle Eisenoxydulsalz kamen.

Salzen präparirten Papiere eine geringere Empfindlichkeit besitzen und die damit hergestellten Bilder sich durch ungenügende Intensität und Tiefe der Schatten unvortheilhaft von jenen Bildern unterscheiden, die mittels Ferridoxalat dargestellt waren."

I. Platinotypie mittels Hervorrufung.

Wir folgen bei der Beschreibung dieser Methode dem Werke von Pizzighelli und Hübl (die Platinotypie, 2. Aufl. 1883), und fügen die von anderer Seite gemachten Verbesserungen an den passenden Stellen ein.

1. Wahl und Vorpräparation des Papieres.

Man wähle ein starkes Papier, welches hinreichend widerstandsfähig ist und kräftigere Copien gibt, als dünnes Papier.

Je nach der Beschaffenheit der zu copirenden Bilder wird man Papier von glatter oder von rauher Oberfläche wählen. Bilder, bei welchen es hauptsächlich auf die Wiedergabe selbst der feinsten Details ankommt, wie kleinere Porträte, erfordern ein glattes Papier; solche hingegen, bei welchen der Gesammteindruck massgebend ist oder welche mit Kreide oder Farbe weiter ausgeführt werden sollen, wie Landschaften, Reproductionen von Gemälden, Vergrösserungen etc. werden auf rauhem Papiere zu copiren sein.

Das rauhe Papier muss eine filzartige, nicht etwa körnige Oberfläche wie manche Sorten Zeichenpapier haben[9]).

Schliesslich ist noch zu berücksichtigen, dass zahlreiche im Handel vorkommende Papiere mit Ultramarin gebläut sind; derartige Papiere werden beim Behandeln mit Salzsäure gelblich. — Das zu verwendende Papier ist daher auch in dieser Richtung zu prüfen. Am zweckmässigsten sind Papiere, die mit Cobaltblau (Smalte) gebläut sind.

Das käufliche Papier muss vor der Sensibilisirung einer Vorpräparation mit Gelatine-, Arrow-root- oder Algeïnelösung unterzogen werden. Diese Vorpräparation wird zu dem Zwecke unternommen, um die Poren des Papieres theilweise zu füllen, so dass die Sensibilisirungslösung nicht zu sehr in die Papiermasse sinken kann. Ganz dürfen die Poren nicht geschlossen werden, da sonst die lediglich aus Platin im feinst vertheilten Zustande bestehenden Bilder zu sehr auf der Oberfläche des Papieres liegen und beim Entwickeln leicht abgeschwemmt werden würden. Aus diesem Grunde kann z. B. Albumin-Papier mit coagulirter Schicht oder stark gelatinirtes Papier nicht verwendet werden.

---

9) Derartige Papiere werden gegenwärtig von der Fabrik photographischer Rohpapiere in Rives speciell für den Platindruck erzeugt.

Gelatine-Papiere geben mehr bläulichschwarze, Arrow-root-Papiere mehr braunschwarze Töne; dieser Farbenunterschied tritt bei glatten Papieren mehr hervor als bei rauhen.

a) Die Gelatinelösung.

Gelatine[10]), und zwar 10 g, wird in 800 ccm Wasser ca. eine halbe Stunde aufweichen gelassen, hierauf das Wasser in eine reine Porzellanschale (oder in ein sehr gut emaillirtes eisernes Gefäss) abgegossen und darin bis ca. 60 Grad C. erwärmt; man fügt dann dem gewärmten Wasser die Gelatine bei, und wenn diese sich gelöst hat, noch 3 g Alaun[11]) und 200 ccm Alkohol[12]). Diese Lösung, welche in einem gut erwärmten Locale (18 Grad C.) nicht erstarrt, wird in eine Porzellan- oder Papiermachétasse, welche etwas grösser ist, als das zu präparirende Papierformat, durch ein reines Tuch colirt; als Regel möge man beachten, dass die Lösung wenigstens 3 cm hoch den Boden der Tasse bedecken muss, sonst ist das Eintauchen des Papieres mit Schwierigkeiten verbunden.

b) Die Arrow-root-Lösnng.

10 g Arrow-root werden mit etwas Wasser in einer Reibschale verrieben und langsam, unter Umrühren, in 800 ccm siedendes Wasser gegossen; nach einigen Wallungen der Flüssigkeit wird das Kochgefäss vom Feuer genommen und dem nun gebildeten dünnen Kleister noch 200 g Alkohol zugefügt. Schliesslich wird die Lösung in eine Tasse geseiht.

2. Eigentliche Vorpräparation von Papier, Leinwand etc.

Diese ist für beide Lösungen vollkommen identisch. Die Bogen werden einzeln mit der zur Bilderzeugung bestimmten Seite nach abwärts, bei einem der schmäleren Ränder beginnend, allmählich in die Lösung getaucht und sobald mit einem Pinsel etwaige Luftblasen, welche am Papiere haften, entfernt wurden, langsam wieder herausgezogen, hierauf in verkehrter Lage wieder in die Lösung gebracht. Durch sanftes Schütteln der Tasse sorgt man dafür, dass der Bogen immer untertauche. Nach ca. 2—3 Minuten Badens wird das Papier an zwei Ecken gefasst, mit einem raschen Zuge aus der Lösung gezogen und mittels Klammern an Schnüre oder mittels Heftnägeln an Holz-

10) Jede gute Lichtdruck- oder Emulsionsgelatine ist hierzu verwendbar.

11) Der Zusatz von Alaun macht die Gelatine nach dem Trocknen unlöslich und daher widerstandsfähiger gegen die heisse Entwickelungslösung.

12) Der Zusatz von Alkohol ist zur Vermeidung der sonst in grosser Anzahl sich bildenden Luftblasen unbedingt nothwendig.

leisten zum Trocknen aufgehängt. Etwaige Luftblasen, welche sich auf der Rückseite festgesetzt haben, brauchen nicht berücksichtigt zu werden; solche auf der Vorderseite des Papieres können mit der Fingerspitze entfernt werden.

Das Trocknen des Papieres muss in einem gut erwärmten Locale vorgenommen werden; die Temperatur muss eine derartige sein, dass die Gelatinelösung abtropfen und nicht etwa am unteren Rande der Bogen zu einem Wulst erstarren kann.

Da durch das Trocknen in verticaler Lage die untere Seite der Bogen immer mehr Gelatine enthalten wird, als die obere, muss die eben beschriebene Manipulation wiederholt werden; die Bogen werden, wie erklärlich, nach der zweiten Gelatinirung in verkehrter Lage zum Trocknen aufgehängt.

Das Vorpräpariren der Bogen geht sehr rasch von statten; sorgt man für ein rasches Trocknen derselben (im Winter in der Nähe des Ofens, im Sommer an der Sonne), so kann man 15—20 Minuten nach der ersten Gelatinirung schon die zweite vornehmen.

Die vollkommen trockenen Papiere werden zum Gebrauche, vor Staub und Feuchtigkeit geschützt, aufbewahrt; sie sind unbegrenzt haltbar und können daher in Vorrath präparirt werden.

Leinwand oder andere Gewebe werden ebenso wie Papier behandelt; um sie glatt zu erhalten empfiehlt es sich, dieselben nach dem zweiten Gelatiniren mit Heftnägeln auf Rahmen zu spannen. Bei kleineren Stücken kann man die beim Trocknen entstehenden Falten auch durch nachträgliches Satiniren zwischen zwei Cartonbogen leicht beseitigen.

Für jene Amateure und Fachphotographen, welche sich das Platin-Papier selbst bereiten, dürfte die von Herrn E. Vogel jr. 1887 beschriebene Methode[13]) der Verwendung von Arrow-root anstatt der gebräuchlichen Gelatine zur Herstellung von obigem Papier von Interesse sein.

Nach Angabe des Autors übertreffen die auf Arrow-root-Papier erzeugten Platinbilder, was wärmeren Ton und Intensität anbelangt, bei weitem die auf Gelatine hergestellten und ist die Präparation der ersteren viel leichter und billiger, als die der letzteren.

Behufs Herstellung des erwähnten Papieres befestigt man den zu präparirenden Bogen Rohpapier (starkes maschinenrauhes Steinbach-Papier[14]), da auf glattem Papier das gleichmässige Vertheilen der Sensibilisirungslösung schwierig ist) mit Reissnägeln auf einem Reissbrett oder ebenem Tisch und streicht die Arrow-root-Lösung mittels eines weichen Borstenpinsels gleichmässig auf. Die Arrow-root-Lösung wird nach

13) Eder's Jahrbuch f. Photogr. für 1888. S. 388. — Phot. Mitth. 1887.

14) Zu beziehen von Gustav Werner in Berlin, Oranienstrasse 183, pro Quadratmeter zu 30 Pfg.

dem Recepte von Herrn Hauptmann Pizzighelli hergestellt, jedoch ohne Zusatz von Alkohol, so zwar, dass man 10 g Arrow-root in einer Reibschale mit etwas Wasser anreibt und dann unter stetem Umrühren allmählich in 800 ccm siedendes Wasser giesst. Nach einigen Wallungen wird die Lösung vom Feuer genommen und durch Leinwand filtrirt.

Sobald nach dem Auftragen vorbenannter Lösung die Feuchtigkeit verschwunden ist, wird der Bogen mittels Klammern zum Trocknen aufgehängt.

Die Sensibilisirung erfolgt sodann nach der von Pizzighelli beschriebenen Weise.

3. Sensibilisiren des Papieres.

Das Sensibilisiren des Papieres erfolgt am besten bei gedämpftem Tageslicht, etwa im Hintergrunde eines Zimmers bei herabgelassenen Vorhängen.

4. Darstellung des Kaliumplatinchlorür.

Man reducirt Platinchlorid mittels schwefeliger Säure zu Chlorür. 50 g Platinchlorid werden in 100 ccm Wasser gelöst, durch ein Wasserbad auf ca. 100 Grad C. erwärmt, und ein lebhafter Strom von gasförmiger, gewaschener, schwefeliger Säure durch dieselbe geleitet. Nach einiger Zeit bemerkt man, dass die intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit roth zu werden beginnt, es ist dies ein Zeichen, dass das Platinchlorid schon zum grössten Theile in das Chlorür umgewandelt ist.

Von Zeit zu Zeit wird mittels eines Glasstabes ein Tropfen der Flüssigkeit herausgehoben und geprüft, ob derselbe mit einer Chlorammoniumlösung noch jenen gelben, für Platinchlorid charakteristischen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid hervorbringt.

Diese Prüfung wird am besten in der Weise ausgeführt, dass man auf ein Uhrglas zunächst einen Tropfen der Salmiaklösung bringt, und dann mit dem Tropfen der Platinlösung vereint. Aus der relativen Menge des entstehenden Niederschlages kann man in dieser Weise sehr leicht den Verlauf der Reduction verfolgen. Bemerkt man nur mehr eine geringe Bildung von Ammoniumplatinchlorid, so mässigt man den Gasstrom, um das Ende der Reaction nicht zu überstürzen.

Ist endlich jener Moment eingetreten, in dem kein Niederschlag mehr entsteht, und sich ein solcher auch durch Reiben des Uhrglases mit dem Glasstabe nicht hervorbringen lässt, so wird der Gasstrom augenblicklich unterbrochen, da jetzt die Umwandlung des Chlorides vollendet ist, und jedes weitere Einleiten von schwefeliger Säure schädlich wird, indem es mit einem Verlust an Platin gleichbedeutend ist. Bei zu langer Einwirkung des Gases entsteht nämlich aus dem Chlorür Planinosulfit, ein durch organische Eisenoxydulsalze nicht reducirbares Platinsalz.

Würde man aber den Gasstrom zu früh unterbrechen, so wäre in der Flüssigkeit noch Platinchlorid enthalten, welches sich beim nachherigen Versetzen der Platinlösung mit Chlorkalium als unlösliches Kaliumplatinchlorid abscheiden würde.

Die Reduction der Platinchloridlösung mittels schwefeliger Säure erfordert somit, besonders zum Schlusse der Operation, die vollste Aufmerksamkeit. Die in dieser Weise erhaltene Lösung besteht aus einem Gemisch von Platinchlorür, Schwefelsäure und freier Salzsäure.

Um dieselbe auf Kaliumplatinchlorür zu verarbeiten, wird sie nach dem Erkalten in eine Porcellanschale gegossen und eine heisse Lösung von 25 g Chlorkalium [15]) in 50 ccm Wasser unter Umrühren zugefügt. Das Kaliumplatinchlorür scheidet sich hierbei in Form eines Krystallmehles ab. Man lässt erkalten, sammelt nach 24 Stunden den Krystallbrei auf einem Filter, seiht die Mutterlauge ab, wäscht zunächst mit sehr wenig Wasser und dann mit Alkohol so lange, bis derselbe nach dem Abfliessen nicht mehr sauer reagirt.

Das gewaschene Krystallmehl wird auf Filtrir-Papier ausgebreitet und bei Lichtabschluss dem Trocknen überlassen. Letztere Vorsichtsmassregel erscheint aus dem Grunde geboten, weil das Platinsalz in Berührung mit Alkohol im Lichte sehr leicht eine Reduction erleidet.

Das in der Weise hergestellte Salz ist vollkommen rein und zur Bereitung der Sensibilisirungsflüssigkeit geeignet; eine weitere Reinigung durch Umkrystallisiren ist ganz unnütz.

Befolgt man genau die hier gegebenen Verhältnisse, so erhält man je 100 g Platinchlorid ($PtCl_4 \cdot 2\,HCl + 6\,H_2O$) 74—75 g des Doppelsalzes, also eine Ausbeute von ca. 93 Proc. der theoretischen Menge.

Die Mutterlauge beutet man nicht weiter auf Kaliumplatinchlorür aus, sondern arbeitet dieselbe gemeinschaftlich mit den anderen Platinrückständen auf.

Bezieht man das Kaliumplatinchlorür käuflich, so ist dasselbe auf seine Reinheit in zweifacher Richtung zu prüfen:

1. muss 1 Theil des Salzes in ca. 6 Theilen kaltem Wasser vollkommen löslich sein, und
2. darf die so hergestellte Lösung keine saure Reaction besitzen.

Das Kaliumplatinchlorür sowie seine wässerige Lösung ist vollkommen licht- und luftbeständig und erfordert daher beim Aufbewahren keinerlei Vorsichtsmassregeln.

---

15) Der absichtlich gewählte Ueberschuss an Chlorkalium bezweckt ein möglichst vollständiges Abscheiden des Doppelsalzes.

Für die Erzeugung von Platinotypien bereitet man eine Lösung von 1 Theil des Salzes in 6 Theilen destillirtem Wasser, welche stets in Vorrath gehalten werden kann. Wir bezeichnen diese Lösung als Normalplatinlösung.

5. Darstellung der Ferridoxalatlösung.

Die Darstellung dieser Lösung zerfällt in folgende Operationen:

1. die Herstellung des Eisenhydroxydes;
2. Lösen desselben in Oxalsäure;
3. Bestimmen des Eisen- und Oxalsäuregehaltes;
4. Verdünnen und Ansäuern der Lösung.

Die Darstellung des Eisenhydroxydes ist allgemein bekannt, doch wollen wir der Vollständigkeit halber dieselbe kurz anführen. 500 g Eisenchlorid werden in 5—6 Liter Wasser gelöst und die zum Sieden erhitzte Lösung so lange mit Natronlauge versetzt, bis sie auf Lackmus-Papier deutlich alkalisch reagirt. Es werden hierzu ca. 250 g Aetznatron nöthig sein.

Der Niederschlag wird durch Decantiren so lange mit heissem Wasser gewaschen, bis dieses keine alkalische Reaction mehr annimmt, dann auf ein Tuch gebracht und durch Abpressen von dem grössten Theile des Wassers befreit.

Das so erhaltene Eisenhydroxyd von breiartiger Consistenz wird mit ca. 200 g fester krystallisirter Oxalsäure gemischt und die Mischung einige Tage, bei Lichtabschluss und einer Temperatur von höchstens 30 Grad C., sich selbst überlassen, wobei die Bildung des Ferridoxalates vor sich geht.

Diesen Process durch Digeriren bei höherer Temperatur zu unterstützen, möchten wir entschieden abrathen, da (nach Eder und Valentin) schon bei mehrstündigem Erwärmen auf 50—60 Grad eine theilweise Reduction zu Ferrooxalat stattfindet. Die anfängliche Farbe der Lösung ist rein grün; bei fortgesetztem Digeriren wird sie gelblichgrün und zum Schlusse grünlichbraun.

Ist dieser Moment eingetreten, so filtrirt man den ungelöst gebliebenen Eisenoxydrest ab und unterwirft die Flüssigkeit einer quantitativen chemischen Analyse [16]).

16) Man misst zu diesem Zwecke einige Cubikcentimeter der Lösung ab, bestimmt die Oxalsäure mass-analytisch mittels Kaliumpermanganat und in derselben Flüssigkeit nach erfolgter Reduction durch Zink, in gleicher Weise das Eisen. Man kann auch — und zwar erscheint dies zweckmässiger — das Eisen in einer besonderen Partie der Flüssigkeit gewichts-analytisch bestimmen, indem man eindampft, glüht, mittels salpetersaurem Ammon einäschert und das zurückbleibende Eisenoxyd wägt.

Aus dem Resultate der Analyse erfährt man die in 100 ccm Lösung enthaltene Menge Ferridoxalat, sowie einen etwa noch vorhandenen geringen Ueberschuss an Oxalsäure. Die Flüssigkeit wird nun mit so viel destillirtem Wasser verdünnt, dass in je 100 ccm 20 g Ferridoxalat [$Fe_2(C_2O_4)_3$] enthalten sind, worauf man noch so viel feste, krystallisirte Oxalsäure zufügt, dass dieselbe, einschliesslich der schon in Lösung befindlichen freien Säure, 6—8 Proc. des Ferridoxalates beträgt. (Normal-Eisenlösung.)

Eine käuflich bezogene Eisenlösung ist in folgender Weise auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen: Mit einer Lösung von Ferridcyankalium (rothes Blutlaugensalz) darf sich die Lösung nicht blau färben; ferner darf sich die Lösung, mit der 10fachen Menge Wasser gekocht und verdünnt, nicht trüben. Durch erstere Reaction erfährt man die Abwesenheit von Ferrosalzen, durch letztere jene basischer Ferridoxalate.

Für gewisse Zwecke ist ein Zusatz von Kaliumchlorat in die Sensibilisirungslösung günstig[17]), man thut am besten, eine mit Chlorat versetzte Eisenlösung für den jeweiligen Gebrauch aufzubewahren. Man stellt dieselbe dar, indem man eine abgemessene Menge der normalen Eisenlösung mit so viel Kaliumchlorat versetzt, dass auf je 100 ccm Flüssigkeit 0,4 g des Salzes kommen. (Normal-Chlorat-Eisenlösung.)

Beide Eisenlösungen müssen unter vollkommenem Abschluss des Lichtes aufbewahrt werden.

6. Darstellung der Sensibilisirungslösung.

Die Sensibilisirungsflüssigkeit stellt man durch Mischen der Platin- und Eisenlösungen, sowie durch eventuelles Verdünnen mit Wasser dar.

Pizzighelli und Hübl bezeichnen als normale Präparationslösung folgendes Verhältniss:

	I.	II.	III.	IV.
Platinlösung	24	24	24	24 ccm
Eisenlösung	22	18	14	— „
Destillirtes Wasser . .	4	4	4	4 „
Chlorat-Eisenlösung . .	—	4	8	22 „

I. Arbeitet sehr weich mit tiefen Schwärzen. II. Dient, um den Bildern etwas mehr Brillanz zu verleihen. III. Gibt Copien, die dem Charakter der Silberbilder entsprechen. IV. Für sehr flaue Negative. Reproductionen, Stiche etc.

17) Oxidirende Substanzen, wie Kaliumchlorat, führen theilweise das Platinchlorür in Chlorid über, welches härtere Bilder erzeugt; schon ein minimaler Gehalt von 0,01 Proc. Kaliumchlorat übt einen Einfluss aus.

Fordert man von den Bildern nicht vollständig schwarze Schatten, wie z. B. für Reproductionen von Bleistiftzeichnungen, so können die angegebenen Mischungen mit dem halben oder dem gleichen Volumen Wasser verdünnt werden. Hat man die Lösungen auf sehr wenig saugende Oberflächen (z. B. sehr stark geleimtes und satinirtes Papier) aufzutragen, so kann auch der Wasserzusatz in obigen Mischungen gänzlich entfallen.

Modificationen in der Zusammensetzung der Sensibilisirungslösung, behufs deren Verwendung auf nicht vorpräparirte Papiere nach Pizzighelli. (Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1888. Phot. Corresp. 1887.)

Nach den im Jahre 1887 von Pizzighelli publicirten Untersuchungen kann die Vorpräparation des Papieres auch gänzlich fortfallen, wenn man zu der empfindlichen Lösung ein Verdickungsmittel beifügt, welches ein Eindringen derselben in die Papiermasse hintanhält.

Als geeignete Verdickungsmittel fand ich Arrow-root-Kleister, oder eine Lösung von Gummi arabicum, letztere gab mir bessere Resultate als ersterer.

Als gute Mischungsverhältnisse ergaben sich die folgenden:

Man stellt Lösungen her aus:

I. Arrow-root 2
Wasser 100
} auf bekannte Art zu Kleister gekocht,

oder

II. Gummi arabicum . . . 50
Wasser . . . . . 100.

Die Lösungen werden am besten vor dem Gebrauche frisch bereitet.

Zum Sensibilisiren der nicht vorpräparirten Papiere mischt man:

Arrow-root-Lösung I . . . . . 4 Vol.
Sensibilisirungslösung . . . . . 1 Vol., oder
Gummilösung II . . . . . 1 Vol.
Sensibilisirungslösung . . . . . 2 Vol.,

verreibt die Mischung in einer Reibschale, bis sie eine vollkommen homogene Masse bildet, trägt sie mit dem Borstenpinsel auf und egalisirt mit dem Vertreibpinsel. Das Trocknen vollführt man auf die oben angegebene Art.

7. Ueberziehen des Papieres mit der Platin-Eisenlösung.

Unmittelbar vor dem Gebrauche wird der Grösse der zu sensibilisirenden Bogen entsprechend, eine der angegebenen Mischungen in einer Mensur bereitet [18]). Das Papier wird während des Aufstreichens am zweckmässigsten auf eine starke Glasplatte, welche nur unbedeutend grösser ist als das Papierformat, mittels Klammern festgehalten. Wir benutzen hierzu folgende einfache Vorrichtung:

18) Entsprechend der im theoretischen Theile angegebenen Quantität von Platin- und Eisensalz, welche auf die Flächeneinheit von 1000 qcm aufzutragen kommt, verwenden wir für die von uns gewählte Papiergattung (per Bogen 50/66 cm = 3300 qcm) 10 ccm eines der oben erwähnten wässerigen Gemische.

Die Glasplatte *A* (Copirrahmenplatte), deren Ecken auf $1^1/_2$—2 cm schräg abgeschnitten wurden (siehe Fig. 102), wird mittels schmaler Holzleistchen *aaaa* auf einem ebenen Reissbrett oder auf einer Tischplatte *B* in unverrückbarer Lage festgehalten. An den Ecken des Brettes *B* sind kleine Häkchen *bbbb* angeschraubt, auf welchen die mit Gummischnüren *cccc* verbundenen Holzklammern *dddd* eingehängt werden. Der zu sensibilisirende Papierbogen wird auf die Glasplatte *A* gelegt und mittels der Klammern *d*, welche in die freien über die Glasplatte vorstehenden Ecken eingreifen, gespannt gehalten; durch diese Vorrichtung bleibt er auch während des Aufstreichens gespannt, da in dem Masse, als er durch die Aufnahme der Sensibilisirungsflüssigkeit sich ausdehnt, die Gummischnüre sich zusammenziehen und die Klammern diesem Zuge folgen.

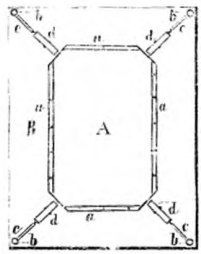

Fig. 102.

Beim Aufstreichen kleinerer Bogen oder bei Vornahme von Versuchen genügt es auch, wenn man das zu sensibilisirende Papier auf ein reines, ebenes Reissbrett (welches mit einem oft zu wechselndem Papier belegt wurde) mittels zweier Heftnägel festmacht; hierbei muss man aber vermeiden, dass letztere mit der Sensibilisirungslösung in Berührung kommen, da dieselbe sonst leicht verunreinigt werden könnte.

Die Platineisenlösung wird nun in ein flaches Schälchen gegossen und mittels eines Flanellbäuschchens [19]) auf das Papier gleichmässig vertheilt; man fährt in sanftem Zuge [20]) mit dem Bäuschchen so lange nach allen Richtungen hin und her, bis der Bogen gleichmässig feucht und frei von Streifen erscheint. Statt des Flanells verwenden wir zum Aufstreichen der Lösung auch mit Vortheil einen weichen in Holz gefassten Borstenpinsel; und egalisiren dann die Schicht mittels eines runden, auch in Holz gefassten Vertreibpinsels.

Der so präparirte Bogen wird mittels Klammern oder Heftnägeln im dunkeln Raume aufgehängt, und sobald die Feuchtigkeit von der Oberfläche verschwunden ist, bei mässiger Wärme (30 bis 40 Grad C.) in der Nähe eines Ofens oder in einem Trockenkasten scharf getrocknet.

19) Dasselbe muss alle 15 Minuten gewechselt werden, weil sonst durch die schwache Lichtwirkung allmählich die Eisenlösung zersetzt wird und Flecken macht.

20) Durch stärkeres Reiben mit dem Flanell leidet, besonders beim rauhen Papier, die Homogenität der Schicht zu sehr und die fertigen Bilder erhalten in den Halbtönen ein grieseliges Aussehen.

Auf die Operation des Trocknens richte man ein besonderes Augenmerk; Fehler, die hierbei gemacht werden, können das Gelingen des Verfahrens in Frage stellen. Wird das Papier zu früh in der Wärme getrocknet, so bleibt die Sensibilisirungsflüssigkeit zu sehr auf der Oberfläche des Papieres, und das Bild geht beim Entwickeln leicht herab. Bleibt das Papier hinwieder zu lange stehen, bevor es in der Wärme getrocknet wird, so sinkt die Sensibilisirungsflüssigkeit zu tief in die Papiermasse, und das Bild erscheint dann flau, ohne satte Schwärzen. Als Regel kann man annehmen, dass der Trocknungsprocess, vom beendigten Aufstreichen angefangen, nicht länger als 10 Min. dauern darf.

Die Temperatur beim scharfen Trocknen soll die oben angegebenen Grenzen nicht überschreiten, da sonst eine partielle Reduction des Eisensalzes auch bei Lichtabschluss stattfindet.

8. Trockenkasten zum Trocknen des sensibilisirten Papieres.

Im Winter kann man das Papier in der Nähe eines Ofens trocknen; im Sommer jedoch wird ein Trockenkasten unbedingt nothwendig sein.

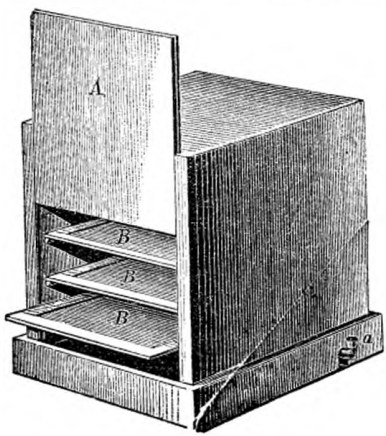

Fig. 103.

Fig. 103 zeigt einen derartigen Trockenkasten[21]). Derselbe besteht aus einem Holzgerippe, welches, mit Ausnahme des oberen Bodens, mit Pappendeckel verkleidet wird. Der obere Boden erhält einen Ueberzug von dunkler Leinwand, welcher das Licht abhalten, jedoch das Austreten der Feuchtigkeit gestatten soll. Die Thüre *A* des Kastens lässt sich in Falzen auf und ab schieben. Im Innern des Kastens befinden sich 4 bis 5 Holzrahmen *B*, welche mit Leinwand oder Organdin überspannt sind; die Grösse der Rahmen richtet sich nach dem Papierformate; die Entfernung derselben von einander beträgt ca. 10—15 cm. Die Rahmen ruhen auf beiderseits an die Wände des Kastens genagelten Latten und lassen sich schubladenartig ausziehen. Am Boden des Kastens befindet sich eine

21) Ein gewöhnlicher Trockenkasten für Lichtdruckplatten ist ebenso gut verwendbar.

Wärmeflasche *C* aus Zinkblech von der Grösse des Bodens und 5 bis 6 cm hoch. Durch ein verschliessbares Rohr *a* wird kurz vor dem Gebrauche die Wärmeflasche mit heissem Wasser gefüllt[22]), und sobald die Temperatur im Innern des Kastens 30—40 Grad C. zeigt (an einem im Innern angebrachten Thermometer abzulesen), mit dem Sensibilisiren des Papieres begonnen. Der mit der Platinlösung überzogene Papierbogen wird gleich auf dem obersten Rahmen aufgelegt; sobald der zweite Bogen sensibilisirt ist, wird der erste Bogen auf den nächst tiefer gelegenen Rahmen, der zweite an Stelle des ersten auf den obersten Rahmen gelegt. Auf diese Weise wird verfahren, bis sämmtliche Bogen auf den untersten Rahmen einfach aufeinander geschichtet zu liegen kommen. Man lässt das Papier noch durch ca. 15 Minuten in dem Kasten, und wenn man sich überzeugt hat, dass dasselbe vollkommen trocken ist, nimmt man es heraus und verwahrt es in einer Chlorcalciumbüchse.

9. Büchse zur Aufbewahrung des Papieres.

Bei trockenem Wetter kann man die für den Tagesbedarf nöthige Menge ohne Nachtheil in gewöhnlichen, cylindrischen, parallelepipedischen Blechbüchsen oder Pappschachteln aufbewahren; ebenso die copirten Bilder. Bei feuchtem Wetter jedoch ist eine Chlorcalciumbüchse unbedingt nothwendig.

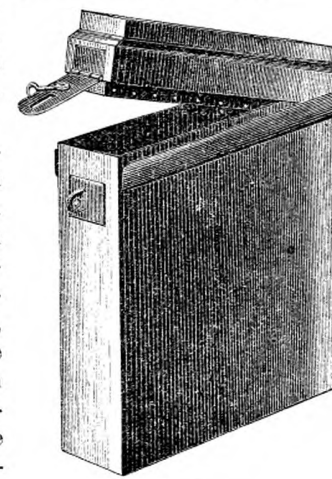

Fig. 104.

Pizzighelli und Hübl verwenden während des Copirens Büchsen von der in Fig. 104 dargestellten Form. Ihre Einrichtung stimmt so ziemlich mit jener der gewöhnlichen, cylindrischen Büchsen überein, ihr Querschnitt ist jedoch nicht kreisförmig, sondern rechteckig. Das geschnittene Papier wird hierbei flachgelegt in einem zu den Stücken passenden Umschlag von der Form einer Mappe verwahrt; die verschiedenen Papiergattungen (glatt oder rauh, weich oder hart) sind durch zwischenliegende Cartonstücke von einander getrennt und kenntlich gemacht.

22) Ein auf der entgegengesetzten Seite befindlicher Hahn gestattet das Entleeren der Wärmeflasche.

Beim Einlegen in den Copirrahmen wird der Umschlag aus der Büchse genommen, und sobald alle Rahmen beschickt wurden, wieder in die Büchse eingeschoben. Die fertigen Bilder kommen in eine ähnliche, in eine zweite Büchse passende Mappe.

Runde Trockenbüchsen sind wegen des Rollens der Papiere weniger empfehlenswerth; dieselben sind jedoch häufig im Gebrauche (Fig. 105 und 106). Der Deckel *B* der Büchse *A* besteht aus zwei Theilen; der untere Theil *C*, welcher auf die Büchse aufgesteckt wird, enthält den siebartig durchlöcherten Einsatz *a*, worin das in einem Organdinstück eingewickelte vollkommen trockene Chlorcalcium sich befindet; der obere Theil *D* dient zum Abschluss des Behälters *a*. In feuchten Localen wird es sich empfehlen, die Fugen *m n* durch darüber gestreifte Gummiringe luftdicht zu schliessen.

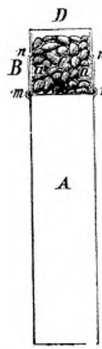

Fig. 105.

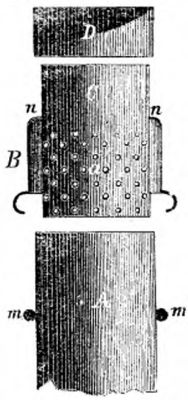

Fig. 106.

Es wird gut sein, wenn man sich von Zeit zu Zeit von der vollkommenen Trockenheit des Chlorcalciums überzeugt; sollte man ein Feuchtwerden desselben bemerken, so ersetze man es durch eine frische trockene Portion.

Das feuchte Chlorcalcium kann man leicht durch Erhitzen in einem eisernen Gefässe entwässern und hierdurch wieder brauchbar machen.

Absolute Trockenheit des Papieres sowohl vor, als während und nach dem Copiren ist eine unerlässliche Bedingung zur Erzielung schöner Copien. Feuchte Papiere geben, wahrscheinlich in Folge einer mehr oder minder vorgeschrittenen allgemeinen Reduction des Ferridsalzes, nur flaue, verschleierte Bilder. Auch ist die Empfindlichkeit eines solchen Papieres geringer. Aus diesem Grunde ist es räthlich, im Copirrahmen hinter dem sensibilisirten Papier ein Stück Kautschuktuch zu legen, welches das Papier vor atmosphärischen Einflüssen während des Copirens schützt; eventuell bei feuchter Witterung den Pressbausch selbst vor dem Beschicken des Copirrahmens in der Wärme zu trocknen.

10. Copiren der Bilder.

Das Copiren der Platinbilder erfordert eine grössere Aufmerksamkeit als jenes der Silberbilder, indem der Lichteindruck, wenn auch

deutlich, doch nur verhältnissmässig schwach sichtbar ist. Man muss sich erst an die Beurtheilung des Fortschrittes beim Copiren gewöhnen; doch wird die nöthige Erfahrung in dieser Beziehung nach einigen Versuchen bald erlangt. Die gelbe Farbe des Papieres geht durch die Wirkung des Lichtes in Braun über, welches nach längerer Exposition wieder heller (orangefarbig) wird, so dass oft die tiefsten Schatten lichter erscheinen als die dunkleren Mitteltöne.

Das Platin-Papier ist zum mindesten dreimal empfindlicher, als Silber-Papier, und diese grössere Empfindlichkeit macht sich bei trübem Wetter noch mehr geltend, als bei heiterem Himmel. Die Ursache dieser Erscheinung dürfte in der grösseren Empfindlichkeit des Ferridoxalates für die weniger brechbaren Strahlen des Spectrums liegen. Für ein gutes Porträtnegativ mittlerer Intensität brauchten wir im April bei heiterem Wetter 20—25 Minuten; für ein dünneres Negativ 15 Minuten zum Copiren. Die fertig copirten Bilder werden, wie schon oben erwähnt wurde, falls man sie nicht gleich entwickeln will in einer Chlorcalciumbüchse aufbewahrt. — Man kann sich auch mit Vortheil eines Vogel'schen Photometers bedienen, das mit sogenanntem Cyanotyp-Papier (siehe S. 221) beschickt ist.

11. Entwickelung der Bilder.

Zur Entwickelung der Bilder benöthigt man eine kalt gesättigte, mit Oxalsäure angesäuerte Lösung von Kaliumoxalat[23]), welche bis auf 80—85 Grad C. erwärmt wird. Zur Erwärmung der Lösung kann man entweder einen gläsernen Kochkolben oder ein emaillirtes Eisengefäss verwenden; dies setzt aber voraus, dass nur kleinere Bilder und in geringer Anzahl in einer Tasse durch Aufgiessen der heissen Lösung entwickelt werden sollen.

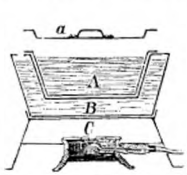

Fig. 107.

Bei Bildern von grössem Formate oder bei einer grösseren Anzahl Bilder wäre dieser Entwickelungsmodus nicht zweckmässig, da durch das Aufgiessen die Lösung sich abkühlt und daher immer von Neuem würde erwärmt werden müssen.

In letzterem Falle ist die Anwendung von flachen oder besser rinnenförmig gebogenen emaillirten Eisengefässen von der Breite der Bilder, welche in ein Wasserbad gestellt werden, vorzuziehen. Ein derartiger Entwickelungstrog ist in vorstehender Fig. 107 im Querschnitte skizzirt. *A* ist das emaillirte Gefäss, welches die Oxalatlösung enthält.

23) Auch essigsaures Natron (mit etwas Oxalsäure versetzt) oder citronensaures Natron entwickeln das Bild schön. — Der Säurezusatz bewirkt, dass sich das Papier nicht durch Eisenverbindungen gelb färbt.

a dessen Deckel aus Zinkblech, *B* ein doppelwandiges Zinkblechgefäss, welches als Wasserbad fungirt, *C* eine Gas- oder Spiritusflamme. Das Gefäss *B* wird durch ein am oberen Rande eingesetztes Röhrenstück mit heissem Wasser gefüllt, hierauf im Trog *A* die ebenfalls erwärmte Oxalatlösung gegossen. Durch die darunter gestellte Flamme *c* kann die Oxalatlösung dann leicht auf der gewünschten Temperatur erhalten werden. Behufs Entwickelung wird nach Entfernung des Deckels *a* jedes Bild für sich an zwei entgegengesetzten Seiten gefasst und langsam durch die Lösung gezogen[24]). Die Entwickelung erfolgt momentan, indem sich die braune Farbe der Bilder in ein tiefes Schwarz verwandelt.

Sollten durch Zufall Theile des Bildes nicht mit der Oxalatlösung in Contact gekommen sein, wie z. B. in Folge adhärirender Luftblasen, so zieht man die Bilder noch einmal durch. Befürchtet man die Bilder zu lange copirt zu haben, so kann eine etwas abgekühlte Oxalatlösung verwendet werden[25]), die heisse wirkt jedoch immer besser. Der oben angegebene Temperaturgrad von 80 Grad C. kann bei zu kurz copirten Bildern auch überschritten werden; wir haben sehr oft die Entwickelung in siedender Lösung vorgenommen.

Zum Schluss möchten wir nochmals die Aufmerksamkeit auf den schon im theoretischen Theile ausgesprochenen Grundsatz lenken, dass nämlich der Entwickler immer sauer reagiren müsse. Da bei andauerndem Erhitzen der Lösung, besonders wenn an den Rändern des Kochgefässes sich Krystalle von Kaliumoxalat anlegen und überhitzt werden, durch theilweise Zersetzung dieser Substanz Kaliumcarbonat gebildet wird, so kann unter Umständen die Entwickelungslösung eine alkalische

---

24) Zur Schonung der Hände ist es zu empfehlen, die Bilder an der Eintauchseite mittels Horn- oder Beinpincetten zu fassen und damit durch die Entwickelungslösung zu ziehen.

25) Uebercopirte, auf gewöhnlichem Platin-Papier hergestellte Bilder lassen sich nach Dr. Mallmann und Scolik (Phot. Rundschau 1887. S. 157) sehr leicht retten, wenn man sie statt in heisser, in kalter Oxalatlösung entwickelt. Es genügt jedoch nicht ein einfaches Durchziehen, sondern man muss das Bild in der Lösung liegen lassen, wo es, wie bei der Entwickelung eines Negativs, allmählich herauskommt. Eine kalte und eventuell auch verdünnte Oxalatlösung gestattet nach B. Liebig auch altes verdorbenes Platin-Papier zu verwenden. (Eder's Jahrbuch f. Photogr. für 1888. S. 338.)

Nach Pizzighelli wirken auch kalte und verdünnte Lösungen von citronen-, wein- oder essigsaurem Kalium oder Natrium analog. Aehnlich wirkt die von Cox (1886) empfohlene kalte concentrirte Lösung von gewöhnlicher Waschsoda, nur lässt bei Anwendung derselben die Brillanz der Bilder einiges zu wünschen übrig. (Eder's Jahrbuch f. Photogr. für 1884. S. 338.)

Reaction annehmen. Es ist daher unbedingt nothwendig, von Zeit zu Zeit Prüfungen mit Lackmus-Papier vorzunehmen, und nach Bedarf den Entwickler mit Oxalsäure anzusäern.

Der gebrauchte Entwickler wird in eine Flasche zurückgegossen, und kann immer wieder verwendet werden; das verdampfte Wasser wird zeitweise ersetzt und so oft es nöthig wird, frische Kaliumoxalatlösung hinzugefügt.

12. Vollendung der Bilder.

Unmittelbar nach dem Entwickeln werden die Bilder in eine Lösung von 1 Theil Salzsäure und 80 Theilen Wasser getaucht, und bis zur vollständigen Entfernung des im Papier noch vorhandenen Eisensalzes darin belassen.

Diese Salzsäurelösung muss so oft gewechselt werden (zwei- bis dreimal), als sie sich noch gelblich färbt. Wir wechseln gewöhnlich die Lösung dreimal und belassen die Bilder jedesmal 10 Minuten darin. Zum Schlusse werden die Bilder in eine Tasse mit Wasser gelegt und durch kurze Zeit zur Entfernung der Salzsäure gewaschen; 10 bis 15 Minuten in mehrmals gewechseltem Wasser genügen vollständig hierzu.

Ein Verbleiben der Salzsäure im Papiere würde zwar auf die Bilder selbst durchaus nicht schädlich wirken, wohl aber auf die Papiermasse, welche mit der Zeit zerfallen könnte. Zur Beruhigung kann man sich durch eine Probe mit Lackmus-Papier überzeugen, ob das letzte Waschwasser schon neutral reagirt.

Nach dem Waschen werden die Bilder auf bekannte Art getrocknet und können dann nach Wunsch auf Carton aufgezogen werden. Bilder auf glattem Papier werden schliesslich noch satinirt, wodurch sie einen schwachen Glanz erhalten, der die Tiefen erhöht.

Bilder auf Holz oder Leinwand werden ganz so wie Papierbilder behandelt. Die Holzblätter, welche beim Befeuchten mit der Sensibilisirungslösung und nachherigem Trocknen in der Wärme sich leicht werfen würden, müssen vorher mittels kleiner Stifte (auch Heftnägel) auf ein stärkeres Brett befestigt werden. Die Leinwand kann man nach dem Bestreichen mit der Sensibilisirungsflüssigkeit durch Spannen auf Holzrahmen während des Trocknens glatt erhalten.

Im Allgemeinen wollen wir hier noch aufmerksam machen, dass die Platinbilder im nassen Zustande immer brillanter und heller erscheinen, als im trockenen. Ein Bild, welches daher beim Entwickeln, also nass, gerade richtig copirt erscheinen würde, wäre nach dem Trocknen zu dunkel.

13. Die Retouche der Platinbilder.

Da die Platinbilder nicht eine hornartige glatte Oberfläche wie Albuminbilder besitzen, lassen sie sich sehr gut sowohl mit Farbe als mit Kreide retouchiren, eventuell auch ganz übermalen oder überzeichnen.

Die Unveränderlichkeit derselben und die Abwesenheit von Stoffen in der Bildschicht, welche, wie bei Silberbildern, die aufgetragene Farbe angreifen könnten, bewahrt sie hierbei vor der bei retouchirten Silberbildern nach einiger Zeit immer eintretenden Erscheinung, dass die Ueberzeichnung oder Uebermalung sich in unangenehmer Weise durch einen andern Farbenton von der Copie abhebt und bemerkbar macht.

Manche Papiergattungen gestatten aber weiter jede Art von Retouche; manche jedoch, wie z. B. solche, die schon bei der Erzeugung nur schwach geleimt waren, werden bei der Behandlung mit heisser Oxalatlösung und mit verdünnter Salzsäure etwas gelockert und fliessen dann. Derartige Bilder müssen schliesslich in einer Alaunlösung gebadet werden.

In Paris findet die Platinotypie gegenwärtig im Porträtfache vielfach Anwendung, indem sie beim Publikum beliebt wurde. So z. B. führten Reuchlinger, van Bosch und Nadar (1886) Platinotypien für Porträts ein. (Eder's Jahrbuch f. Photographie für 1888. S. 481.)

Eug. Albert in München hatte in seinem Kunstverlag (von Gemälden) einige Zeit lang (1884—1885) den Platindruck verwendet, aber später denselben verlassen und die Heliogravure (Kupferätzung eingeführt.

II. Pizzighelli's Platinotypie ohne Hervorrufung.[26])

Beim Copiren des auf gewöhnliche Art präparirten Platin-Papieres erscheint das Bild in bräunlicher Farbe auf gelbem Grunde; wegen des geringen Contrastes dieser beiden Farbentöne ist die Beurtheilung des richtigen Copirgrades etwas schwierig, wiewohl durch Uebung oder mit Zuhilfenahme eines Photometers man in dieser Richtung bald genügende Sicherheit erlangt.

Nichtsdestoweniger ist ein Erscheinen des Bildes in dunkler Farbe, schon während des Copirens, sehr angenehm; man kann dann den Fortgang des Belichtungsprocesses besser controliren und es wird die Ausführung des Platindruckes für diejenigen, welche mit dem sonst üblichen directen Copirprocess zu arbeiten gewohnt sind, bedeutend erleichtert.

---

26) Phot. Corresp. 1887. Eder's Jahrbuch f. Photogr. für 1888. S. 335.

Pizzighelli machte im Jahre 1887 Versuche zur Erlangung von Platinbildern direct im Copirrahmen, wobei also die Reduction des Platinsalzes schon ganz oder wenigstens zum grösseren Theil im Copirrahmen stattfindet, und ist hierbei zu sehr befriedigenden Resultaten gelangt.

Das neue Verfahren ist äusserst einfach auszuführen; das fertig copirte Bild wird nach dem Herausnehmen aus dem Copirrahmen einfach in angesäuertes Wasser gegeben, dieses wie beim gewöhnlichen Verfahren 1—2 mal gewechselt und darauf auf kurze Zeit mit gewöhnlichem Wasser gewaschen. Mit Hinweglassung der Beschreibung dieser Versuche, welche weiter von keinem Interesse sein dürfte, geht er gleich zur Angabe der Vorschriften über. Das Princip des neuen Verfahrens besteht im Folgenden:

Wenn man zur Sensibilisirungslösung eines jener Salze Oxalsäure hinzufügt, welche sonst zur Entwickelung benutzt werden, so werden dieselben während des Copirens, unter Einfluss der Luftfeuchtigkeit, an jenen Stellen, an welchen eine Lichtwirkung stattfindet, eine Reduction des Platinsalzes zu metallischem Platin bewirken.

So lange das Papier im Dunkeln in einer Chlorcalciumbüchse aufbewahrt wird, findet diese Einwirkung nicht statt.

Nach seinen bisherigen Untersuchungen haben das Ammoniumoxalat und das Natriumoxalat als Zusätze zur Sensibilisirungslösung die besten Resultate ergeben. Pizzighelli gibt dem Natriumferridoxalat oder oxalsauren Eisenoxydnatron (s. S. 181) den Vorzug vor dem Ammonium-Doppelsalz, weil letzteres weniger brillante und mehr bläuliche Copien gibt. Das Kalium-Doppelsalz ist zu wenig empfindlich und zu schwer löslich.

Pizzighelli beschreibt drei Methoden:

Erste Methode.

Das Papier wird mit Arrow-root-Kleister (1 Theil Arrow-root, 100 Theile Wasser) vorpräparirt (siehe S. 272).

Sensibilisirung des Papieres.

Hierzu dienen folgende Lösungen:

A.	Kaliumplatinchlorür	1	Theil.
	Destillirtes Wasser	6	Theile.
B.	Natriumferridoxalat	40	„
	Lösung von Natriumoxalat (3 : 100) . .	100	„
	Glycerin[27])	3	„

27) Der Glycerinzusatz zu den verschiedenen Lösungen ist nur bei sehr trockenem Wetter nothwendig und räthlich.

Zur Herstellung der Lösung B. erwärmt man die Lösung von Natriumoxalat auf ca. 40—50 Grad C. und löst dann darin das Natriumferridoxalat. Nach dem Erkalten scheidet sich etwas Natriumoxalat aus und muss daher die Lösung filtrirt werden.

Die Lösung von Natriumoxalat kann in grösserer Menge in Vorrath gehalten werden.

C.	Eisenlösung B.	100 Theile.
	Kaliumchlorat	0,4 „
D.	Quecksilberchloridlösung (5 : 100) . .	20 „
	Natriumoxalatlösung (3 : 100)	40 „
	Glycerin	1,8 „

Für schwarze Bilder mischt man kurz vor dem Sensibilisiren per 1 Bogen gewöhnlichen Formates (45 × 58 cm) und für Negative mittlerer Dichte:

Platinlösung A.	5 ccm
Eisenlösung B.	6 „
Chlorat-Eisenlösung C.	2 „
Zusammen	13 ccm

Für härtere Negative vermindert man die Chlorat-Eisenlösung C. und vermehrt um dieselbe Menge die Eisenlösung B.; für weichere Negative findet das Umgekehrte statt.

Für braune Bilder mischt man:

Platinlösung A.	5 ccm
Chlorat-Eisenlösung C.	4 „
Quecksilberchloridlösung D.	4 „
Zusammen	13 ccm

Die Farbe der damit erhaltenen Bilder ist Sepiabraun; die Mittelfärbungen zwischen Schwarz und Braun lassen sich durch Vermehrung der Chlorat-Eisenlösung C. und entsprechender Veränderung der Quecksilberchloridlösung D. erhalten. Die oben angegebenen Mengen der einzelnen Lösungen per 1 Bogen habe ich aus einer grossen Reihe Versuche ermittelt und als die besten erkannt.

Das Auftragen wird am zweckmässigsten mit einem nicht in Blech gefassten Borstenpinsel vorgenommen; zur Erreichung gleichmässiger Schichten, sowohl bei dieser als bei den zwei folgenden Methoden, ist ein darauffolgendes Ausgleichen mit einem Vertreibpinsel unbedingt nothwendig.

Nach dem Aufstreichen und Egalisiren wird der Bogen bei 30 bis 40 Grad C. entweder in der Nähe eines Ofens oder in einem Trockenkasten wie beim gewöhnlichen Platinverfahren getrocknet.

Zweite Methode.

Vorpräparation des Papieres.

Die Entwickelungssubstanz, nämlich Natriumoxalat, wird hier nicht den Eisenlösungen, sondern der Vorpräparationslösung hinzugefügt.

Der Arrow-root-Kleister hat bei diesem Falle folgende Zusammensetzung:

Arrow-root	2 Theile.
Lösung von Natriumoxalat (3 : 100) .	100 „

Das Vorpräpariren des Papieres ist analog jenem bei der ersten Methode beschriebenen.

Die Sensibilisirung des Papieres.

Die Lösungen haben dieselbe Concentration wie die sub 1 angeführten, nur dass bei den Eisenlösungen statt der Natriumoxalatlösung destillirtes Wasser genommen wird.

A.	Kalium-Platinchlorür	1 Theil.
	Destillirtes Wasser	6 Theile.
B.	Natriumferridoxalat	40 Theile.
	Destillirtes Wasser	100 „
	Glycerin	3 „
C.	Eisenlösung B.	100 Theile.
	Kaliumchlorat	0,4 „
D.	Quecksilberchloridlösung (5 : 100)	20 Volumen.
	Natriumoxalatlösung (3 : 100)	40 „
	Glycerin	1,8 „

Die Mischungsverhältnisse und Mengen für einen Bogen sind identisch mit jenem unter 1 angegebenen.

Dritte Methode.

Bei dieser entfällt die Vorpräparation des Papieres, da das Verdickungsmittel gleich zur Sensibilisirungslösung hinzugefügt würde. Zur Sensibilisirung benöthigt man:

A.	Kalium-Platinchlorür	1 Theil.
	Destillirtes Wasser	6 Theile.
B.	Natriumferridoxalat	40 Theile.
	Gummi arabicum, gepulvert	40 „
	Lösung von Natriumoxalat (3 : 100)	100 „
	Glycerin	3 „

Die Natriumoxalatlösung wird auf ca 40—50 Grad C. erwärmt, darin dann das Ferridsalz und das Glycerin gelöst und die warme Lösung zu dem in einer Reibschale befindlichen Gummi unter Umrühren nach und nach zugefügt. Man verreibt eine Zeit lang und lässt dann die Mischung durch einige Stunden stehen, damit sich etwa zusammenengeballte und ungelöste Gummitheilchen vollkommen lösen können. Man verreibt dann noch gut und seiht die Lösung durch ein reines Tuch in eine weithalsige Flasche. Die dickflüssige Lösung ist trübe und von grüner Farbe.

C. Gummi-Eisenlösung B. . . . . 100 Theile.
Kaliumchlorat . . . . . 0,4 „

D. Quecksilberchloridlösung (5 : 100) . . . . . 20 Theile.
Lösung von Natriumoxalat (3 : 100) . . . . . 40 „
Gummi arabicum, gepulvert . . . . . 24 „
Glycerin . . . . . 1,8 „

Lösung D. wird analog wie jene B. hergestellt.

Die Mischungsverhältnisse der Lösungen A.—D. sind analog jenen wie bei der ersten Methode, und zwar unter gewöhnlichen Verhältnissen für schwarze Bilder:

Platinlösung A. . . . . 5 ccm
Gummi-Eisenlösung B. . . . . 6 „
Gummi-Chlorateisenlösung C. . . . . 2 „
Zusammen 13 ccm

Für sepiabraune Bilder:

Platinlösung A. . . . . 5 ccm
Gummi-Chlorateisenlösung C. . . . . 4 „
Gummi-Quecksilberchloridlösung D. . . . . 4 „
Zusammen 13 ccm.

Das Auftragen der Mischungen auf Papier geschieht wie bei den zwei anderen Methoden mit Borstenpinsel; der Gummizusatz gibt hierbei zur Entstehung einer Unzahl Blasen Veranlassung. Dieselben sind von gar keiner Bedeutung, da sie durch leichtes Ueberfahren in kreisförmiger Bewegung mit einem Vertreibpinsel vollständig verschwinden.

Das Trocknen geschieht in der gewöhnlichen Art; die trockenen Papiere zeigen einen schwachen, vom Gummi herrührenden Glanz.

Diese Methode bezeichnet Pizzighelli als die zweckmässigste und empfehlenswertheste.

Die Papiere werden nach dem Trocknen in der Chlorcalciumbüchse aufbewahrt; sie scheinen aber weniger einer Veränderung unterworfen zu sein als die nach dem alten Verfahren hergestellten Papiere, da Proben, ohne besondere Vorsichtsmassregeln aufbewahrt, nach zehn Tagen ebenso gute Copien lieferten als jene in der Chlorcalciumbüchse aufbewahrten.

Das Copiren bietet keine besonderen Unterschiede gegenüber allen anderen directen Copirverfahren. Man copirt, bis das Bild das Aussehen hat, welches es schliesslich haben soll (also nicht übercopiren), und wenn eine Partie Bilder fertig ist, legt man sie, wie bekannt in:

Salzsäure . . . . . 1 Volumen,
Gew. Wasser . . . . . 80 „

wechselt die Lösung zwei- bis dreimal (bis sie keine gelbe Farbe mehr zeigt) und wäscht dann die Bilder in zwei- bis dreimal gewechseltem Wasser.

Getrocknet wird auf gewöhnliche Art.

Ein Fertigentwickeln nicht ganz auscopirter Bilder in kalter Lösung von Kalium- oder Natriumoxalat oder in einer 5procent. Lösung gewöhnlicher Soda kann gerade so wie bei der ersten Methode durchgeführt werden. Ein Nachcopiren im Dunkeln findet auch beim mehrstündigen Liegen im Dunkeln statt. Jedoch scheint hierzu eine warme feuchte Luft nothwendig zu sein; bei der kalten trockenen Winterluft verläuft der Process des Nachcopirens weniger rasch als in der wärmeren Jahreszeit.

Veränderungen der Papierunterlage der Platinbilder unter besonders ungünstigen Umständen.

Das aus metallischem Platin bestehende Bild ist an und für sich unveränderlich, die Papierunterlage jedoch ist unter besonders ungünstigen Verhältnissen dem Gelbwerden unterworfen.

Platinotypen sind nach Spiller (Phot. News. 1880. S. 1119. Bull. Assoc. Belge. VI, 560) unveränderlich unter dem Einfluss von Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, schwefliger Säure, Aetznatron, unterschwefligsaurem Natron, Ammoniak, Cyankalium; nur Schwefelammonium zeigte einigen Einfluss.

A. Pringle prüfte Platinotypien, Albuminbilder und Bilder auf Eastman'sches Bromsilbergelatine-Papier (mit Eisenoxalat entwickelt) auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen Reagentien. In wässeriger Schwefelwasserstofflösung wurden Albuminbilder nach 30 Minuten zerstört. Bromgelatinebilder waren nach 36 Stunden unverändert, Platinbilder auf gelatinirtem Papier waren vergilbt. (Phot. Wochenbl. 1887. S. 91 und 92: aus Brit. Journ. of Phot. 1887. S. 2. Eder's Jahrbuch f. Photographie für 1888. S. 475.)

Nach der Untersuchung von Dr. Vogel jun.[28]) wird der Papiergrund eines nassen Platinbildes durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff gelb bis braun gefärbt; das Bild selbst verändert sich hierbei nicht. Dies gilt hauptsächlich für Papiere, welche mit Gelatine vorpräparirt sind, während solche, welche eine Vorpräparation von Arrow-root erhalten haben, sich nur unbedeutend verändern.

Als Grund dieser Erscheinung erklärte Dr. Vogel die Spuren des Platinsalzes, welche am Papiere zurückblieben und bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine Platin-Schwefelverbindung bildeten. Da Gelatine einmal aufgesogene Substanzen hartnäckiger zurückhält als Stärke, erklärt sich auch die stärkere Färbung bei Bildern auf Gelatine-Papier.

Die erwähnte Veränderlichkeit des Papieres dürfte sich aber bei Bildern, welche in gewöhnlicher Arbeit aufbewahrt werden, kaum zeigen; es wird auch Niemandem einfallen, nasse Platinbilder in einer Schwefelwasserstoff-Atmosphäre aufzubewahren. Platinbilder auf Gelatine-Papier, welche ich aus der Zeit der von Hübl und mir ausgeführten Arbeiten, also schon seit fünf Jahren besitze, und auf Rives-Papier gemacht wurden, zeigen keine Veränderung. Andere Bilder hingegen, welche auf nichtphotographischem, also unreinem Papiere gemacht waren, wurden in kurzer Zeit gelblich; der Grund hierfür ist aber nicht in zurückgebliebenen Spuren des Platinsalzes, sondern in der Papiergattung überhaupt, welche im Rohzustande dieselbe Veränderung zeigte, zu suchen.

---

28) Phot. Mittheil. 23. Jahrg. S. 325. Eder's Jahrbuch f. Photogr. für 1888. S. 339.

Bei Ausübung des Verfahrens vorkommende Fehler und Mittel zu deren Abhilfe.

1. Die Bilder sind kräftig, jedoch mehr oder weniger verschleiert.

a) Ursache: Das Papier wurde entweder beim Sensibilisiren oder bei den Copirmanipulationen vom Lichte getroffen.

Das Sensibilisiren nehme man nur bei gedämpftem Lichte, das Trocknen in völliger Dunkelheit oder bei Lampenlicht vor. Beim Nachsehen im Copirprocesse und beim Beschicken der Rahmen vermeide man zu helles Licht.

b) Ursache: Eine beim Trocknen zu hohe Temperatur. Man trockne höchstens bei 40 Grad C.

c) Ursache: Verdorbene Eisenlösung.

Man bewahre die Eisenlösung vor Einwirkung des Tageslichtes, am besten in einer Hyalitflasche. Vertraut man der Eisenlösung nicht vollkommen, so überzeuge man sich vor ihrer Verwendung, ob dieselbe frei von Oxydul ist (mittels rothen Blutlaugensalzes). Enthält die Lösung nur Spuren von Oxydul, so kann dieselbe durch vorsichtigen Zusatz von Kaliumchlorat wieder brauchbar gemacht werden. Man setzt zu diesem Behufe auf je 100 ccm der Eisenlösung einige Cubikcentimeter der Normalchlorat-Eisenlösung hinzu und überzeugt sich durch Versuche auf Papier, wie weit die Restauration gediehen ist.

d) Ursache: Zu lange copirt.

Man copire kürzer und bei noch nicht entwickelten Bildern wende man einen kälteren Entwickler an.

2. Die Bilder erscheinen beim Entwickeln flau.

a) Ursache: Feucht gewordenes Papier.

Man bewahre dasselbe immer in Chlorcalciumbüchsen auf, also auch nach dem Copiren, wenn die Entwickelung nicht gleich vorgenommen wird.

Verdorbenes Papier lässt sich nicht mehr restauriren.

b) Ursache: Zu altes Papier.

Das Papier hält sich, gut aufbewahrt, wenigstens 6—8 Wochen und auch länger. Nach dieser Zeit scheint aber auch im Dunkeln eine allmähliche Veränderung desselben vorzugehen, welche nicht nur flaue, sondern auch schleierige Bilder verursacht. Da die Sensibilisirung des Papieres weder Zeit noch Mühe erfordert, würden wir rathen, sich

nicht mehr Vorräthe zu erzeugen, als man etwa für 3—4 Wochen benöthigen wird[29]).

c) Ursache: Flaue Negative.

Man bereite die Sensibilisirungslösung mit mehr Kaliumchlorat.

3. Die Bilder erscheinen beim Entwickeln kräftig, werden jedoch nach dem Trocknen flau.

a) Ursache: Zu wenig geleimtes Papier, wodurch die Bilder einsinken.

Für wenig geleimte Papiere nehme man stärkere Gelatine- oder Arrow-root-Lösungen.

b) Ursache: Zu langsames Trocknen.

Das Trocknen soll im Maximum 10 Minuten dauern; dauert es länger, so sinkt die Sensibilisirungslösung zu sehr in die Papiermasse.

4. Die Weissen des Bildes zeigen nach dem Trocknen einen mehr oder weniger gelblichen Stich.

a) Ursache: Die Sensibilisirungsflüssigkeit oder der Entwickler ist zu wenig sauer.

Man beachte das in den betreffenden Abschnitten hierüber Gesagte.

b) Ursache: Ungenügendes Waschen der Copien mit Salzsäure.

Man wasche die Salzsäure so oft, bis der letzte Aufguss sich nach 10 Minuten nicht mehr gelblich färbt.

c) Ursache: Ein mit Ultramarin gebläutes Papier, welches beim Behandeln mit Salzsäure gelblich wird.

Vor Verwendung eines Papieres überzeuge man sich, ob dessen Farbe nicht durch warme Oxalatlösung und Behandeln mit verdünnter Salzsäure leidet.

5. Die Bilder erscheinen hart.

a) Ursache: Zu kurze Exposition.

---

29) Wenn das Papier bereits derartig verdorben ist, dass die oben angegebene Modification des Entwicklers nichts mehr fruchtet, oder falls man bereits copirtes jedoch noch nicht entwickeltes Papier zum Copiren wieder brauchbar machen wollte, kann man die von Bory (Bull. de l'Ass. belge de phot. 1886. S. 332) ergebene Restaurirungsmethode anwenden. Man überzieht nämlich das Papier, durch dieselbe Operation wie beim Sensibilisiren, mit einer Mischung von

Normalchlorat-Eisenlösung		1 Vol.
Kaliumchloratlösung	Kaliumchlorat 0,005—0,01 / Wasser 1000	1 Vol.

Pizzighelli fand, dass auch Lösungen von Kaliumchlorat oder auch Chlornatrium allein das Papier zu restauriren vermögen. Die Concentration hängt vom Grade der Zersetzung des Papieres, bei copirtem Papiere von der Kraft des bereits copirten Bildes ab. (Eder's Jahrbuch f. Photogr. für 1888. S. 339.)

b) Ursache: Zu viel Chlorat in der Sensibilisirungslösung.

Abhilfe selbstverständlich.

6. Flecken und Streifen.

Ursachen: Unreine Pinsel, Berühren des Papieres mit feuchten Fingern, unreine Glasplatten, unreine Gefässe etc.

7. Schwarze Punkte.

a) Ursache: Metalltheilchen, die sich in der Papiermasse befinden und eine Reduction des Platins veranlassen.

b) Ursache: Können auch von unlöslichen Verunreinigungen des Kaliumplatinchlorür herrühren; diese Punkte zeigen einen schwarzen Kern mit schweifartiger Verlängerung von hellerer Farbe.

Man filtrire in einem solchen Falle die Sensibilisirungslösung.

Ausnutzung der platinhaltigen Abfälle.

Bei dem hohen Preis des Platins wird es immer lohnend sein, alle bei diesem Verfahren sich ergebenden Abfälle und Rückstände sorgfältig zu sammeln und dieselben wieder auf metallisches Platin resp. Platinchlorid zu verarbeiten.

1. Die Ausnutzung alter Entwickler.

Bei zweckentsprechender Behandlung kann derselbe Entwickler lange Zeit hindurch benutzt werden.

Erst wenn derselbe mit Eisensalzen derart überladen ist, dass diese sich in Krystallen abscheiden oder die Farbe der Flüssigkeit dunkelgelb wird, wird es gut sein, eine frische Entwickelungslösung in Gebrauch zu nehmen.

Derartige alte Entwickelungsflüssigkeiten werden am besten in folgender Weise ausgenutzt:

Die Flüssigkeit wird mit ca. ein Viertel ihres Volumens einer gesättigten Eisenvitriollösung versetzt und in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt. Hierbei scheidet sich das Platin in metallischem Zustande aus und wird auf einem Filter gesammelt. Das Filtrat besteht aus einer Lösung von Ferrooxalat und wird in gleicher Weise, wie alte Eisenentwickler, welche vom Negativverfahren stammen, auf Kaliumoxalat verarbeitet.

2. Die Ausnutzung von Platinpapierabfällen, verdorbenen Bildern etc.

Sämmtliches Papier, Leinwand, Flanell etc., auf denen sich Platinsalze oder metallisches Platin befinden, werden gesammelt und nach Anhäufung einer grösseren Quantität eingeäschert.

Die Asche dieser Abfälle wird mit einem Gemisch von 3 Theilen concentrirter Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure zu einem dünnflüssigen

Brei angerührt und dieser einige Stunden in der Wärme (bei 50 bis 70 Grad) digerirt. Nach dieser Zeit verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser, filtrirt den ungelöst gebliebenen Rückstand ab und wäschst mit Wasser nach.

Aus dem Filtrat und dem Waschwasser wird das Platin, durch Zusatz von Ammoniak, als Ammoniumplatinchlorid gefällt und dieses durch Glühen in metallisches Platin übergeführt.

3. Rückstände der Sensibilisirungsflüssigkeit

und sonstige platinhaltige Flüssigkeiten werden mit dem aus 2. resultirenden Platinchlorid enthaltenden Filtrate vereint und gemeinschaftlich mit diesem aufgearbeitet.

Das nach 1. und 2. erhaltene metallische Platin wird mit warmer concentrirter Salzsäure digerirt, um die letzten Spuren von Eisen zu entfernen und dann mittels Königswasser in bekannter Weise in Platinchlorid umgewandelt.

Werth des Verfahrens.

Die Hauptvorzüge dieses Verfahrens sind:

1. Die grosse Einfachheit der Manipulationen, welche einfacher und rascher bei keinem anderen Copirverfahren ausgeführt werden können;
2. die schon früher betonte grosse Empfindlichkeit;
3. die vollständige Unveränderlichkeit der Copien;
4. der eigenthümliche Charakter der Bilder, welcher denselben in künstlerischer Beziehung einen höheren Werth gegenüber den Silberbildern verleiht.

Die hohe Empfindlichkeit des Platinverfahrens ermöglicht es, innerhalb einer gewissen Zeit drei- bis viermal so viel Copien herzustellen, als dies beim Silberverfahren möglich wäre; dieser Vortheil dürfte, wie schon eingangs bemerkt wurde, besonders bei trübem Wetter, also hauptsächlich zur Winterszeit, wo oft das Copiren mit Silber-Papier beinahe unmöglich ist, zur Geltung kommen.

Nach dem Copiren können die Bilder in einer halben Stunde vollständig fertig gestellt und zum Cartoniren bereit sein. All' das langwierige Waschen, Tonen Fixiren und abermalige Waschen, welches bei Silbercopien nöthig ist, fällt bei diesem Processe weg und die Sorgfalt, die bei diesen Operationen aufgewendet werden muss, um überhaupt brauchbare Resultate zu erhalten, ist beim Platinverfahren nicht nöthig, da nur bei sehr unachtsamer Behandlung ein Verderben des Bildes eintreten kann. Bei Herstellung der Platincopien ist überhaupt nur eine

einzige Operation, nämlich das Sensibilisiren, mit einer gewissen Sorgfalt durchzuführen, während bei Silbercopien ein grosser Aufwand an Zeit, Mühe und Aufmerksamkeit nöthig ist, um schliesslich doch nur Copien von ziemlich beschränkter Dauer herzustellen.

Berücksichtigt man ferner, dass, wenn das Waschen der Silbercopien nicht mit der unermüdlichsten Sorgfalt durchgeführt wird, diese in kürzester Zeit dem Verderben unterliegen, dass aber ein in dieser Richtung bei Silberbildern unheilbringendes Versäumniss bei Platinotypien gar nicht eintreten kann, so muss man zweifellos den grossen Vorzug der Platinbilder in dieser Richtung anerkennen.

Selbst sorgfältig hergestellte Silbercopien bleichen mit der Zeit aus, indem das fein vertheilte Silber und Gold den Einflüssen, denen es selbst unter günstigen Umständen ausgesetzt ist, auf die Dauer nicht widerstehen kann. Das Platinbild aber besteht aus Platin, dem gegen alle Agentien widerstandsfähigsten Metall, und es unterliegt keinem Zweifel, dass ein so hergestelltes Bild als vollkommen unveränderlich zu betrachten ist. Dass dasselbe gegen Salzsäure, gegen Gemische von Salzsäure und schwefeliger Säure, und selbst gegen Chlorkalklösung, auch nach stundenlanger Einwirkung sich indifferent verhält, haben wir bei unseren Versuchen zu wiederholten Malen constatirt; nur Königswasser war im Stande das Platinbild anzugreifen (wobei aber das Papier auch zerstört wurde), während Salpetersäure, Schwefelsäure, Ammoniak, Aetzkali, Cyankalium etc. ganz ohne Einfluss waren.

Der Ton der Platinbilder ist bei der Vorpräparation des Papieres mit Gelatine ein reines Schwarz, bei der Anwendung von Arrow-root sepiabraun: die Tiefen sind sammetartig, die Uebergänge zart, die höchsten Lichter rein weiss. Das rauhe Papier ist ohne Glanz und gibt den Bildern das Aussehen von Radirungen; das glatte Papier erhält durch Satiniren einen matten Glanz, welcher die Details klarer hervortreten lässt.

Charakteristisch für Platinbilder ist die grosse Tiefe der Schatten, die bei Silberbildern nur durch Anwendung des glänzenden Albuminüberzuges erreicht werden kann.

Das Verfahren ist sehr lebensfähig, und wenn dasselbe auch den Silberdruck nicht verdrängen wird, weil einerseits das Copiren bei letzterem leichter controlirt werden kann, andererseits das Publikum zu sehr an den Glanz und die Farbe der Silberbilder gewöhnt ist, verdient das Platinverfahren für gewisse Zwecke, als beispielsweise bei Vergrösserungen. Reproductionen und Copien nach Landschaftsnegativen vor dem Silberdruck den Vorzug.

EINUNDVIERZIGSTES CAPITEL.

ÜBERTRAGUNG VON ZEICHNUNGEN ETC. MITTELS JOD-, SCHWEFEL-, PHOSPHOR-, QUECKSILBER- UND ANDEREN DÄMPFEN.

Obschon die in diesem Capitel beschriebenen Proceduren mit einer Lichtwirkung unmittelbar nicht zusammenhängen, so stehen sie dennoch in naher Beziehung zu den Moser'schen Hauchbildern (s. Bd. I, S. 29) einerseits, und den Daguerreotypien und verwandten Methoden andererseits.

Am 25. October 1847 legte Niepce de St. Victor der Pariser Academie eine Abhandlung über „Uebertragung von Zeichnungen jeder Art mit Jod-, Schwefel-, Phosphor-Dämpfen etc. vor.

Nach Niepce's Entdeckung haben die Joddämpfe die merkwürdige Eigenschaft, sich vorzüglich an den schwarzen Partien einer Zeichnung, eines Kupferstiches oder einer gedruckten Schrift[1]) zu verdichten. Setzt man ein bedrucktes Blatt durch 10 Minuten (bei 15—20 Grad C.) den Dämpfen von Jod aus, legt es alsdann auf ein mit Stärkeüberzug[2]) versehenes und mit schwefelsäurehaltigem Wasser befeuchtetes Papier, so wird ein deutliches Bild von blauer Jodstärke von ausserordentlicher Reinheit erhalten, die aber beim Trocknen mit der Zeit verschwindet[3]). Von demselben Blatte kann man mehrere Abzüge machen und die letzten sind immer die schärfsten. Deckt man eine

1) Einerlei ob die Tinte fett oder wässerig ist. — Am leichtesten nehmen die schwarzen Striche das Jod auf, wenn man die Zeichnung vor dem Jodiren einige Minuten durch ammoniakalisches, dann mit Schwefel- oder Salzsäure leicht angesäuertes Wasser zieht und trocknet.

2) 15 Theile Stärke in 15 Theile kochendes Wasser eingetragen und dann nach Zusatz von 250 Theilen Wasser aufgekocht.

3) Eine Schicht Firniss dient als Schutz.

Stelle der Zeichnung mit Gummi arabicum, so nimmt sie kein Jod auf. Man kann auch Kupferstiche mit demselben Process auf Milchglas etc. übertragen. (Sowohl das bedruckte Papier als das Jod sollen trocken sein.)

Wie Niepce am 28. März 1853 der Pariser Academie mittheilte, können diese mittels Joddampf übertragenen Bilder haltbar gemacht werden, wenn man sie in Silbernitrat taucht, wo die Jodstärke Jodsilber bildet, welches nach kurzer Belichtung mittels Gallussäure oder Pyrogallussäure geschwärzt wird.

Die den Joddämpfen ausgesetzten Zeichnungen können auch auf metallische Silberplatten angepresst werden (5—6 Minuten), setzt man dann die Platte Quecksilberdämpfen aus, so erhält man ein der Daguerreotypie ähnliches Bild. — Bei Uebertragung auf Kupferplatten verfährt man ebenso, jedoch mit dem Unterschiede, dass die Kupferplatte nach Vollendung der Copie nicht Quecksilberdämpfen, sondern den Dämpfen von auf 40—50 Grad C. erwärmtem Ammoniak ausgesetzt wird (2—3 Minuten); das Bild erscheint schwarz und widersteht der Reibung gut.

Auch auf Eisen, Blei und Zinn lassen sich durch das angeführte Verfahren Bilder hervorbringen, jedoch gelang Niepce die Fixirung nicht.

Eine zweite merkwürdige Eigenschaft des Jod besteht darin, dass sich seine Dämpfe an allen hervorspringenden Punkten und Kanten eines Körpers anhängen, z. B. lassen sich trockene Stempel vollkommen hiermit abformen.

Taucht man einen Kupferstich mehrere Minuten in Jodwasser und wäscht mit reinem Wasser ab, so gibt er auf Stärke-Papier einen scharfen Abdruck, genau so wie nach dem Dämpfen mit Jod. Ein jodirter Kupferstich zwischen zwei Metallplatten gelegt, gibt auf beiden Platten eine Copie.

Aehnlich wie Jod verhält sich Chlorgas (schwächer als Joddampf), Dämpfe von Phosphor, Salpetersäure, verbrennender Schwefel. — Ein Kupferstich, der den Dämpfen von langsam verbrennendem Phosphor ausgesetzt wird, lässt sich leicht auf eine Kupferplatte übertragen, nur muss man die Platte zum Hervorrufen des Bildes bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniakdämpfen aussetzen, da unmittelbar nach dem Abnehmen des Originals kein Bild sichtbar ist. Arbeitet man mit einer Silberplatte, so muss man Quecksilberdämpfe benutzen.

Wie Jod und Phosphor, so hängen sich auch Schwefeldämpfe vorzugsweise an den schwarzen Stellen einer Zeichnung fest. Erhitzt man den Schwefel nahe zum Entzünden, und setzt den sich entwickelnden Dämpfen einen Kupferstich ca. 5 Minuten aus, presst ihn (10 Minuten) auf eine Kupferplatte, so entsteht eine sehr scharfe haltbare Copie.

Dies ebenso leichte als wichtige Experiment ist besonders zu beachten, weil die durch Schwefeldampf hervorgebrachte Zeichnung dem Scheidewasser widersteht; jedoch bietet sie keinen gehörigen Widerstand für das Einätzen der Zeichnung.

Auripigment (Schwefelarsen) wirkt wie Arsen. Quecksilberchlorid gibt ein positives Bild, wenn man die Zeichnung auf Kupfer überträgt. Setzt man die Platte Ammoniakdämpfen aus, so erscheint das Bild besser und ist fixirt.

Salpetersäure und Salzsäure-Dämpfe äussern eine dem Jod entgegengesetzte Wirkung bei ihrer Einwirkung auf bedruckte Blätter.

Aehnlich wie gegen Joddämpfe verhalten sich Kupferstiche, Lithographien etc. gegen Dämpfe von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium. Diese condensiren sich an den bedruckten Stellen und können auf ein mit Bleisalzen getränktes Papier übertragen werden (Gérardin[4]).

Merget benutzte die Beobachtung, dass Quecksilberdämpfe ein mit Silber-, Gold- oder Palladium-, Platin- oder Iridiumlösungen imprägnirtes Papier (unter Ausscheidung von metallischem Silber) schwärzen, zur Herstellung von Pausen nach Zeichnungen. Wird ein positives photographisches Silberbild (Glasdiapositiv oder Papierbild) Quecksilberdämpfen ausgesetzt, so amalgamirt sich an den Bildstellen das metallische Silber mit dem Quecksilber; presst man ein mit Edelmetallsalzen (z. B. ammoniakalischer Silberlösung) imprägnirtes Papier an dieses amalgamirte Silberbild, so wird am Papier metallisches Silber (resp. Gold, Platin) durch das allmählich wieder entweichende Quecksilber reducirt und es entsteht eine Copie[5]).

Merget[6]) versuchte (1873) auch Platinbilder auf indirectem Wege mittels Eisensalzen herzustellen.

Er benutzte zu seinen Versuchen Lösungen von Platinchlorid mit Eisenchlorid und Weinsäure; damit präparirtes Papier gab, unter einem Negative der Lichtwirkung ausgesetzt, weisse Ferrochloridbilder auf gelbem Grunde. Das zerfliessliche Ferrochlorid zog Feuchtigkeit aus der Luft an und sollte in diesem Zustande bei gleichzeitiger Einwirkung von Quecksilberdämpfen die Reduction des Platins vollführen. Die auf diese Weise erhaltenen Bilder wusch er zur Entfernung der Eisensalze mit schwach angesäuertem Wasser.

---

4) Horn's Phot. Journ. Bd. 7, S. 87 und 94. Kreutzer's Jahresber. für Photogr. f. 1857. S. 492.

5) Phot. Corresp. 1872. S. 83.

6) Phot. Corresp. 1873. Bd. 10, S. 105. Pizzighelli und Hübl, Platinotypie. 1883. S. 16.

Ausser den Quecksilberdämpfen wendete Merget bei seinen Versuchen auch Wasserstoff-, Schwefelwasserstoff- und Joddämpfe als Entwickler an. Die Bedingungen des Erfolges liegen übrigens nach Merget nicht nur in der mehr oder minder glücklichen Wahl der empfindlichen Substanzen, sondern auch in der gehörigen Präparirung und in der physikalischen Eigenschaft der empfindlichen Schichten.

Sollen Abdrücke durch directe oder indirecte Reduction der Salze von Edelmetallen hergestellt werden, so hängt, nach Merget, die Kraft des Farbentones auch wesentlich von dem Korn der empfindlichen Schicht ab. Dieses lässt sich entweder durch entsprechende Wahl des Papieres, oder durch Zusatz gewisser Substanzen erreichen, die fein krystallinisch oder pulverig, dabei unlöslich sind, und deren Partikelchen zwischen den Theilchen der lichtempfindlichen Substanz eingelagert sind.

Dieses von Merget angegebene Verfahren der indirecten Erzeugung von Platinbildern scheint über das Versuchsstadium nicht hinausgekommen zu sein, der Herausgeber sah jedoch sehr hübsche vom Erfinder dieses Verfahrens hergestellte Druckproben.

Versuche zur Anwendung der Niepce'schen Beobachtungen in der Heliogravure.

H. Garnier und Salomon beschäftigten sich in den fünfziger Jahren mit der Ausnutzung der von Niepce gefundenen Reactionen zur Heliogravure. Schon im Jahre 1855 veröffentlichten sie (Dingler's Journ. 1855. Bd. 136, S. 208) ihren Quecksilberprocess. Die zu copirende Zeichnung wurde durch einige Minuten Joddämpfen ausgesetzt, dann auf eine Kupfer- oder Messingplatte gelegt. An den Strichen der Zeichnung condensirten sich Joddämpfe, welche von dort auf die Platte übergingen. Das Jodkupfer amalgamirte sich beim Reiben mit Quecksilber leicht, nicht so Kupfer. Walzte man eine solche Platte mit fetter Farbe ein, so haftete diese nicht am Amalgam, sondern nur an den frei gebliebenen Stellen; die aufgetragene fette Farbe diente als Aetzgrund für die Aetze mittels saurer Silberlösung [7]). Das Verfahren kam nie zur ausgedehnteren Ausführung.

Garnier schlug in der Folge ein anderes Verfahren der Heliogravure (Chromate und Gummi) ein.

Später beschrieb Garnier eine Reproductionsmethode, welche er Athmographie nannte [8]). Man nimmt eine gravirte Kupferplatte und

7) Die interessanten Einzelheiten dieses Verfahrens s. Cosmos, revue encyclop. März 1855; auch Kessler's Photographie auf Stahl, Kupfer und Stein. 1856. S. 31.

8) Journal de l'Industrie Photogr. 1887. S. 184. Die viel ältere Originalmittheilung stand mir nicht zur Verfügung. (Anm. d. Verf.)

füllt die Gravirung mit Albuminpulver aus; andererseits vertheilt man auf einer Holzplatte einige Tropfen Fluorwasserstoffsäure und setzt die erwähnte Kupferplatte während 10—15 Secunden den Dämpfen der Säure aus (Distanz von der Holzplatte $^1/_2$ cm). Die Fluorwasserstoffsäure verdichtet sich im Albuminstaub, ohne das Metall anzugreifen. Andererseits breitet man über ein Papier oder eine Metallfläche eine Schicht Borax oder Zucker aus und bringt diese durch einige Secunden in innigen Contact mit der den Dämpfen ausgesetzten Platte. Unter der Einwirkung der Fluorwasserstoffdämpfe bildet sich ein zerfliessliches Natriumfluorbarat und der Zucker wird klebrig; staubt man nun ein trockenes Pulver auf diese Fläche, so entsteht sofort ein Einstaubbild. Man soll dieses Bild mit einer Collodionschicht überziehen und ablösen können oder auch eingebrannte Emailbilder dadurch herstellen können. Bertin (a. a. O.) hatte mit diesem Verfahren gelungene Vorlesungsversuche gemacht.

Autoren-Register.

Abney 214.
Albert, E., 286.

Balsamo 216.
Baudesson 228.
Becquerel 215. 244. 247.
Bertin 302.
Boivin 210.
Bollmann 207. 210.
Bolton 206.
Borlinetto 199.
Bory 293.
Brebisson 211.
Burnett 207.

Chastaing 218.
Clarke 240.
Colas 235.
Collache 196. 229.
Cox 284.
Cros 246.

Dawson 249.
Döbereiner 197.
Draper 185. 198. 201. 202.

Ebelmen 206.
Eder 179. 185. 214.
Endemann 251.
England 235.

Fehling 215.
Fisch 221. 223. 233.
Florent 264.

Garnier 203. 252. 301.
Gehlen 182. 206.
Gerardin 300.
Graw 241.
Grüne 216.

Halleur 194. 201. 205.
Hannaford 242.
Haugk 233. 245.
Herschel 185. 192. 195. 197. 200. 228.
Hollender 249.
Hornig 231.
Houzeau 229.
Hübel 268. 269. 270. 277. 281.
Hughes 193.
Hunt 198. 199. 245. 247.

Itterheim 264.
Joltrain 229. 233.
Jourdon 237.

Kopp 239. 246.
Koninck 269.

Lagrange 221.
Lake 218.
Lemling 241.
Leth 254.
Liesegang 194. 208. 229. 238.
Lipowitz 184.

Mallmann 284.
Marchand 184.
Masson 241.
Mellis 237.
Merget 300.
Monckhoven 205. 207.

Niepce 198. 207. 208. 209. 214.

Obernetter 204. 217. 254. 255.

Pellet 196. 201. 228. 233.
Perry 241.
Phipson 198.
Pizzighelli 196. 229. 230. 256. 269. 271. 278. 281. 287. 290. 293.
Poitevin 183. 194. 202. 204. 208. 234. 254.
Ponton 244.
Pringle 291.
Puzzled 235.

Renault 216.
Reynolds 198. 248.
Riegel 235.
Roppe 269.
Roth 212.
Rousseau 241.

Salmon 202. 253. 301.
Schnauss 221. 241.
Schoras 194.
Schuberth 229. 251.
Schulz-Henke 251.
Schwarz 221.
Scolik 284.
Seely 221.
Sella 241.
Senzig 257.
Shawcross 237.
Sobacchi 257.
Sutton 210. 212.

Testud de Bauregard 240.
Thompson 237.
Townsend 196. 210.

Uhlenhuth 201.

Valenta 178.
Vauquelin 243.
Vergeraud 246.
Vogel, E., 291.
Vogel, H. W., 249.

Wild 251.
Willis 248. 269.
Woods 184.
Wothly 210.

Sach-Register.

Albumin und Chromsalze für Lichtpausen 240. 264.
Ammoniumferridtartrat 179.
Amphitypie 199.
Anilindruck 248.
Anthrakotypie 257.
Atmographie 301.
Argentotypie 197.
Arrow-root zum Vorpräpariren von Papier 272.
Atmographie 301.

Blaudruck s. Cyanotypie.
Blutlaugensalz s. Ferrocyankalium oder Ferridcyankalium.
Bromsilbergelatinebilder, Haltbarkeit 291.

Chlorcalcium-Büchsen für Platinotypie 281.
Chlorsaures Kali bei Platinotypie 277.
Chromotypie 244.
Chromate s. Chromsaure Salze.
Chromsaure Salze im Copirverfahren 177. 239. 243. 265.
— — für Lichtpausen 239. 243. 249. 253. 265.
— — gemischt mit Eisensalzen 199. 242. 247.
— — — mit Indigo 247.
— — zum Tintencopirprocess 239.
Chromsaures Silber 243.
Chrysotypie 191.
Citronensaures Eisenoxyd s. Eisenoxyd.
— — -ammoniak 180. 193. 221.
Citronensäure und Eisensalze 186. 196.
Copirrahmen für Lichtpausen 222. 225.
Cuprotypie 245.
Cyanotypie 191. 220.
— practische Durchführung 220.
— Schwärzung derselben 223.

Dämpfe, Hervorbringen von Bildern mittels 299.
Duplicat-Negative mittels Einstaubverfahren 255.

Einstaubbilder 177. 202. 253. 257. 264.
— mit Eisensalzen 177. 202.
— mit Chromsalzen 253.
Eisenalaun 189.
Eisenjodid 199.
Eisenchlorid, lichtempfindliche Gemische 184. 189. 196. 201. 202. 217.
Eisenoxyd, citronensaures 179. 180. 186. 193. 195. 196. 199. 205. 221.
— oxalsaures 178. 180. 185. 189. 197. 276.
— schwefelsaures 235. 237.
— weinsaures 193. 199. 221.
— -Doppelsalze 179. 180. 193. 221.
Emailphotographie 177. 256.

Ferrocyankalium auf Papier 193. 194.
— zur Cyanotypie 229.
Ferridcyankalium, Lichtempfindlichkeit 189.
— auf Papier 192.
— lichtempfindliche Mischungen 189.
— mit Eisensalzen 189.
— vergl. auch Cyanotypie.
Ferridsalze s. Eisenoxydsalze.
Flusssäure zur Herstellung von Bildern 302.

Gallus-Eisen-Copirverfahren 234.
Gallussäure zum Tintenprocess 234.
Gelatine und chromsaure Salze zur Anthrakotypie 257.
— zur Vorpräparation von Platinotyppapier 272.

Gerbsäure s. Tannin.
Glycerin in Platinpapier 290.
Gummi- und chromsaure Salze zur Negrographie 265.
— und Eisensalze in der Cyanotypie 196.
Goldsalze zu Copirprocessen 196.
— und Eisensalze 196.

Heliogravure mittels Dämpfen 301.

Joddämpfe, Uebertragung von Zeichnungen mit 299.
Iridiumsalze 299.

Kaliumplatinchlorür s. Platin.
Kupfersalze in Copirverfahren 215.

Leimung von Papier 272.
Lichtpausen 178.
— mittels Cyanotypie 220. 228.
— — Pellet's Process 228.
— — Tintenprocess 235. 239.
— — Chromverbindungen 243.
— — Anilindruck 248.
— — Einstaubverfahren 253.
— — Anthrakotypie 257.
— — Negrographie 264.

Maschinen für Präparation von Lichtpauspapier 226.

Naphtylamin zum Lichtpausprocess 249.
Negativ-Vervielfältigung mit Einstauben 255.
Negrographie 264.
Nitroprussidnatrium 189.

Oxalsäure und Eisensalze 185. 221.
Oxalsaures Eisenoxyd s. Eisenoxyd.
— — -Doppelsalz 180.
— — zur Photolithographie 205.
— — zu Lichtpausen 197. 221.
Oxalsaures Kali oder Natron zum Entwickeln der Platinotypien 283. 287.

Palladiumsalze 268.
Phosphordämpfe auf Zeichnungen 299.
Phosphorsäure im Anilindruck 249.
Photanthrakotypie 257.
Photolithographie mit Eisensalzen 205.
Pigmentprocess mit Eisensalzen 205.
Platinchlorür 274.
— — -Kalium 274.
— -chlorid 269.
Platinotypie mit Hervorrufung 268.
— ohne Hervorrufung 268.
— indirecte 300.
— -Veränderungen 291.
Platinrückstände 294.
Pyrogallol 234.

Quecksilber-Dämpfe zum Uebertragen von Zeichnungen 300.
— -Salze, Lichtempfindlichkeit 187.
— — Copirverfahren mit 219. 300.
— — in Platinotypien 268. 289.

Rhodankalium s. Schwefelcyan.

Schwefeldampf, Uebertragung von Bildern mit 298.
Schwefelwasserstoff, Einwirkung auf Platinbilder 291.
Schwefelcyankalium und Eisensalze 298.
Sonnenspectrum, Wirkung auf Eisenverbindungen 213. 237.

Tannin zum Tintenprocess 235.
Tintencopirprocess 234. 239.

Uran, salpetersaures 181. 208.
Urancollodion 210.
Uransalze, Lichtempfindlichkeit 181. 207.
— Copirverfahren damit 206. 210.
— und Eisensalze 234.

Vanadinsäure beim Anilindruck 251.

Weinsäure und Eisenchlorid 202.
— im Tintenprocess 234.
Weinsaures Eisenoxyd 193. 194. 221.
Wothlytypie 191.

Zauberphotographie mit Eisensalzen 193.